

REPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ AMAR TELIDJI LAGHOUAT



FACULTE DE TECHNOLOGIE

Département De Génie Mécanique

Spécialité : Génie des Matériaux

Mémoire de Master

Présenté Par:

AHMED BEN MESSAOUD

TOUATI LACHLEG

Thème :

Etude comparative de l'analyse de la régression linéaire et non linéaire de l'adsorption d'ions Métalliques sur les argiles

Devant le jury composé de :

Mr K.RAYANE

M.C.B

Président

Mr B BENSMAIN

M.C.B

Examineur

Mr A BEN MESSAOUD

M.C.B

Encadreur

Promotion : 2021-2022

---

**TABLE DES MATIERES**

**RESUME**

**REMERCIEMENT**

**TABELS DES MATIERES**

**LISTE DES FIGURES**

**LISTE DES TABLEAUX**

**INTRODUCTION GENERALE :** .....

**CHAPITRE - I - LES ARGILES STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES**

I.1. Introduction.....	1
I.2. Définition .....	1
I.3. Origine.....	1
I.4. Domaine d'étude.....	2
I.5. Minéralogie, structure et propriétés physico-chimiques des argiles .....	2
I.5.1. Structure cristalline des argiles.....	2
I.5.2. Classification des argiles.....	3
I.5.3. Propriétés des argiles.....	4
I.5.3.1. Espace interfoliaire.....	4
I.5.3.2. Capacité d'échange cationique (CEC) .....	5
I.5.3.3. Surface spécifique .....	5
I.5.3.4. Gonflement et hydratation .....	6
I.5.3.5. Colloïdité.....	7
I.5.3.6. Charge de la surface .....	7
I.6.1. Généralités .....	8
I.6.2. Famille des complexes Organo-argileux.....	9
I.6.3. Famille des complexes Inorgano-argileux .....	9
I.4.4. Facteurs influençant la modification des argiles .....	10
I.6.5. Activation chimique et thermique des argiles .....	10
I.7. Conclusion .....	11

**CHAPITRE - II - NOTIONS ET GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS**

II.1. Introduction.....	13
-------------------------	----

---

---

II.1.2.	Généralité sur les métaux lourds .....	13
II.1.3.	Définition.....	13
II.1.4.	Propriétés physico-chimiques des métaux lourds.....	14
II.1.5.	Toxicité des métaux lourds.....	14
II.1.6.	Origine des métaux lourds.....	15
II.1.6.1.	Origine naturelle .....	15
II.1.6.2.	Origine anthropique .....	15
II.1.7.	Omniprésence de quelques métaux lourds .....	16
I.1.7.1.	Le zinc .....	16
I.1.7.1.1.	Effet du zinc sur la santé humaine.....	17
I.1.7.1.2.	Effet du zinc sur l'environnement.....	17
I.1.7.2.	Le cuivre.....	18
I.1.7.2.1.	Effet du cuivre sur la santé.....	19
I.1.7.2.2.	Effet du cuivre sur l'environnement.....	19

### **CHAPITRE - III - LE PHENOMENE D'ADSORPTION**

III.1.	Introduction .....	21
III.2.	Définition.....	21
III.3.	Application .....	21
III.4.	Différents types d'adsorption .....	21
III.4.1.	Adsorption Physique .....	22
III.4.2.	Adsorption Chimique .....	22
III.4.3.	Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique .....	22
III.5.	Description du mécanisme d'adsorption .....	24
III.6.	Aspect thermodynamique du processus d'adsorption .....	25
III.7.	Isothermes d'adsorption .....	26
III.7.1.	Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption .....	26
III.7.2.	Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	28
III.7.2.1	modèles a deux paramètres.....	28
III.7.2.1.1	modèle de langmuir.....	28
III.7.2.1.2	modèle de freundlich .....	29
III.7.2.1.3	MODELE DE DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R) .....	29
III.7.2.2.	MODELES A TROIS PARAMETRES .....	30
III.7.2.2.1	Le modèle de Langmuir-Freundlich.....	30
III.7.2.2.2	MODELE DE FRITZ ET SCHLUENDER III .....	31

---

---

III.7.3. Facteurs influençant l'adsorption .....	31
III.7.4. Cinétique d'adsorption .....	32
III.7.4.1 Quelques modèles cinétiques.....	33
III.8. Conclusion.....	34

**CHAPITRE - IV ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR L'ARGILE  
(RESULTATS ET DISCUSSIONS)**

I. ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR L'ARGILE.....	35
I.B. ADSORPTION DU ZINC.....	35
I.B.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....	35
I.B.2. CINETIQUE D'ADSORPTION .....	35
I.B.3 influence du Ph sur la capacité de fixation de l'argile : .....	36
I.B.4 Effet du Rapport (Solide/Liquide).....	38
I.B.5 Influence De La Concentration Initiale .....	38
II.2 MODELES A DEUX PARAMETRES .....	40
II.2.1 modèle de Langmuir. ....	41
II.2.2 Modèle de Freundlich .....	44
II.2.3 Modèle de Dubinin-Radushkevich (d-r) .....	46
II.2.6 L'ORDRE DE L'APPLICABILITE DES MODELES .....	48
II.3 MODELES A TROIS PARAMETRES .....	49
II.3.1 Modèle de Redlich-Peterson .....	49
II.3.2 Modèle de Langmuir Freundlich .....	51
II.3.3 MODELE DE SIPS .....	52
II.3.5 MODELE DE FRITZ ET SCHLUENDER III .....	54
II.3.7 L'ORDRE DE L'APPLICABILITE DES MODELES .....	55
II.4 MODELES A QUATRE PARAMETRES .....	56
II.4.1 MODELE DE FRITZ ET SCHLUENDER IV .....	56

**Conclusion générale**

---

**LISTE DES FIGURES**

Figure I.1. Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite (d'après Grim 1968). ....	2
Figure I.2. Eléments structuraux : les tétraèdres [12].....	3
Figure I.3. Eléments structuraux : les octaèdres [12]. ....	3
Figure I.4. Sites d'adsorption présents à la surface des minéraux argileux présentant une charge structurale. ....	5
Figure I.5. Phénomène de gonflement d'une particule argileuse [18].....	7
Figure I.6. Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique. ....	8
Figure I.7. Protocole de pontage des argiles [45]. ....	9
Figure III.1. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [6]. ....	24
Figure III.2. Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [7]. ....	25
Figure III.3. Types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I	27
Figure IV.1 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du Zinc .....	36
Figure IV.2 : Effet du pH sur l'adsorption du Zinc $Zn^{2+}$ sur l'argile .....	37
Figure IV.3 : Diagramme potentiel-PH du Zinc.....	37
Figure IV.4 : Effet du rapport solide liquide sur l'adsorption des ions $Zn^{2+}$ .....	38
Figure IV.5 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du $Zn^{2+}$ par l'argile.....	39
Figure IV.6 : Rendement d'adsorption du $Zn^{2+}$ par l'argile en fonction de la concentration initiale.....	39
Figure IV.7 : L'isotherme d'adsorption du $Zn^{2+}$ selon le modèle de Langmuir linéaire .....	42
Figure IV.8 : L'isotherme d'adsorption de $Zn^{2+}$ selon le modèle de Langmuir non linéaire .....	42
Figure IV.9 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du Zn (II) par le model de Langmuir.	44
Figure IV.10 : L'isotherme d'adsorption du $Zn^{2+}$ selon le modèle de Freundlich .....	44
Tableau IV.03 : Valeurs des erreurs et les constantes de Freundlich Kf et n. ....	45
Figure IV.11 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du Zn par le model de Freundlich ...	46
Figure IV.12 : L'isotherme d'adsorption du $Zn^{2+}$ selon le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R). ....	47
Figure IV.13 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du Zn par le model de Dubinin-Radushkevich .....	48
Figure IV.14 : Applicabilité et Comparaison les modèles testés avec les données expérimentales du Zn	49
Figure IV.15 : L'isotherme d'adsorption du $Zn^{2+}$ selon le modèle de Redlich-Peterson .....	50

Figure IV.16 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du $Zn^{+2}$ par le model de Redlich-Peterson .....	51
Figure IV.17 : L'isotherme d'adsorption du $Zn^{+2}$ selon le modèle de Langmuir-Freundlich.....	52
Figure IV.18 : : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du $Zn^{+2}$ par le model de Langmuir-Freundlich.....	52
Figure IV.19 : L'isotherme d'adsorption du $Zn^{+2}$ selon le modèle de Sips.....	53
Figure IV.20 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du $Zn$ par le model de sips .....	54
Figure IV.21 : L'isotherme d'adsorption du $Zn^{+2}$ selon le modèle de Fritz Schluender III .....	54
Figure IV.22 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du $Zn^{+2}$ par le model de Fritz Schluender III.....	55
Figure IV.24 : L'isotherme d'adsorption du $Zn$ e selon le modèle de Schluender IV .....	57

---

**LISTE DES TABLEAUX**

---

Tableau I.1.Surface spécifique et capacité d'échange cationique (C.E.C) de quelques minéraux argileux d'après Morel, 1996, cités par Samake [25].....	6
Tableau II.1. Classification périodique des éléments [04]. .....	14
Tableau II.2. Principales industries de rejets des métaux lourds [10]. .....	16
Tableau II.3. Caractéristiques physicochimique du zinc [13]. .....	17
Tableau II.4. Propriétés physicochimiques du cuivre [15]. .....	18
Tableau III.1 les formules linéaire de l'équation de Langmuir .....	29
Tableau IV.1 les formules linéaire de l'équation de Langmuir .....	41
Tableau IV.02 Valeurs des paramètres des isothermes et des fonctions d'erreur - Modèle de Langmuir .	43
Tableau IV.04 : La comparaison des résultats obtenus par les deux modèle Langmuir et Freundlich .....	45
Tableau IV.05 : Valeurs des erreurs et les constantes de Dubinin-Radushkevich. ....	47
Tableau IV.06: Valeurs des erreurs et les constantes de Redlich-Peterson.....	50
Tableau IV.07: Valeurs des erreurs et les constantes de Langmuir-Freundlich.....	51
Tableau IV.08: Valeurs des erreurs et les constantes de Sips .....	53
Tableau IV.09: Valeurs des erreurs et les constantes de Fritz Schluender III, .....	55
Tableau IV.10: Valeurs des erreurs et les constantes de Fritz et Schluender IV.....	57

---

## INTRODUCTION GENERALE

L'adsorption sur les argiles est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour, la méthode la plus utilisée et la plus efficace pour la réduction des métaux lourds. Les argiles présentent de nombreux avantages dont une grande stabilité et un fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique. Depuis quelques années, de nombreux laboratoires de recherche s'intéressent à la quête de nouveaux adsorbants. C'est les zéolithes synthétiques, les cendres volcaniques et surtout les argiles, qui sont des matériaux très abondants, dans certains domaines comme la catalyse et le traitement des eaux.

Ce travail a pour objectif l'étude de phénomène d'adsorption des métaux lourds tels que le zinc en solution aqueuse sur l'argile et d'augmenter les performances d'adsorption de cette dernière. Ensuite, nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de la régression linéaire et non linéaire de l'adsorption.

Le premier chapitre de ce mémoire présente d'abord un bref historique sur les argiles et leurs propriétés essentielles ainsi que les structures de quelques types, et leurs principales applications

Dans le chapitre II, nous présentons des notions et généralité sur les métaux lourds et ces caractéristiques physico-chimiques et les effets toxiques de cadmium.

Le troisième chapitre contient un bref rappel des connaissances du processus d'adsorption, une description de différents adsorbants et les paramètres influençant sur l'adsorption ainsi que La modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.

Dans le quatrième chapitre nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude de la réactivité de l'argile par l'adsorption du Zinc. Pour cela, plusieurs paramètres seront pris en considération pour l'étude de la réactivité de leur surface. Il s'agit de l'effet de la concentration, le pH, et le rapport solide / liquide. Ensuite, nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de la régression linéaire et non linéaire de l'adsorption de Zinc. Différents modèles très utilisés dans la littérature, ont été testés pour leur aptitude à décrire les données de cinétique ainsi que ceux obtenues.

Pour étudier l'équilibre des isothermes d'adsorption du Zinc sur l'argile, nous avons appliqué les modèles à savoir :

- **Modèles à deux paramètres** : Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), ,

- **Modèles à trois paramètres** : Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, Fritz–Schlunder III,
- **Modèle à quatre paramètres** : Fritz– Schlunder IV

qui sont les plus utilisés dans la description de fixation de différents métaux. La détermination des paramètres de ces isothermes a été réalisée pour les régressions linéaire et non-linéaire

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale et des perspectives.

# **CHAPITRE I**

**LES ARGILES**

**STRUCTURE ET PROPRIETES**

**PHYSICO-CHIMIQUES**

### **I.1. Introduction**

Les matériaux argileux (ou plus simplement “argile”) sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques [01]. Les phases minérales pures, dite « minéraux argileux », représentent alors des proportions variables du matériau global. Cependant, des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d’une grande pureté.

L’intérêt accordé ces dernières années à l’étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l’importance des surfaces qu’elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l’échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l’hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Dans ce chapitre bibliographique nous parlerons, brièvement, de propriétés des argiles vues sous ce contexte.

### **I.2. Définition**

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 4 micromètres quelque soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l’origine de l’altération par l’eau des autres silicates, mis à part le quartz. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates de petite taille [02].

### **I.3. Origine**

L’altération et la transformation hydrothermale de cendres de tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation de minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses 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) [03].

En Algérie, les gisements de bentonites les plus importants économiquement se trouvent dans l’oranie (ouest Algérien). On révèle 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.

#### I.4. Domaine d'étude

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications. Outre la fabrication des matériaux de construction, elles sont aussi utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine. Grâce à leurs propriétés micro et macroscopique, les argiles, jouent aussi un rôle très important dans le stockage des déchets. A cet égard, les argiles ont des propriétés intéressantes pour constituer une barrière imperméable autour de déchets [04]. Donc, par leur faible perméabilité, leur capacité d'échange de cations permettant le rôle de « piège » face aux pollutions métalliques, les argiles soient sous forme modifiées soient à l'état brut sont d'excellents matériaux utilisés pour centres de stockage de déchets [05].

#### I.5. Minéralogie, structure et propriétés physico-chimiques des argiles

##### I.5.1. Structure cristalline des argiles

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [06]. Les différents groupes des minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques. La distance inter-reticulaire  $d$  sépare 2 feuillets successifs (Figure I.1).

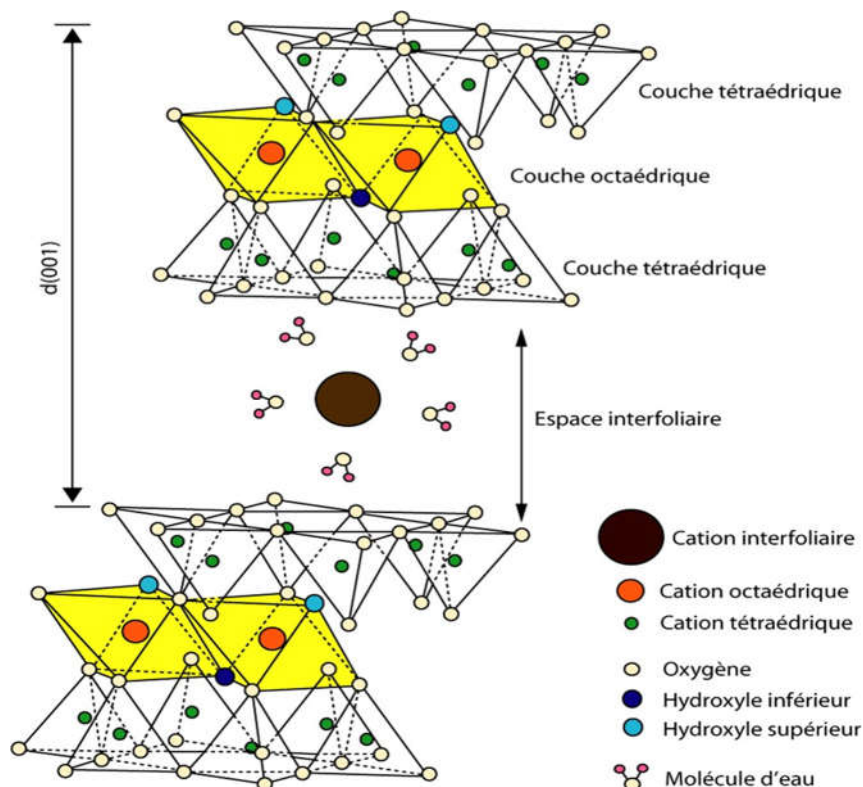


Figure I.1. Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite. [7]

Les argiles qui sont essentiellement des silicates sont formées par un agencement de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  où un atome de Si est entouré de 4 atomes d'oxygène. Comme illustré dans la figure II.2, les tétraèdres sont liés en se partageant les oxygènes en mailles hexagonales. Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne. Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres. Les O non partagés pointent tous dans la même direction. La formule de base de  $\text{Si}_4\text{O}_{10}^{4-}$ . La charge négative est compensée par accommodation de cations de petite taille Si, Al et rarement  $\text{Fe}^{3+}$  [08].

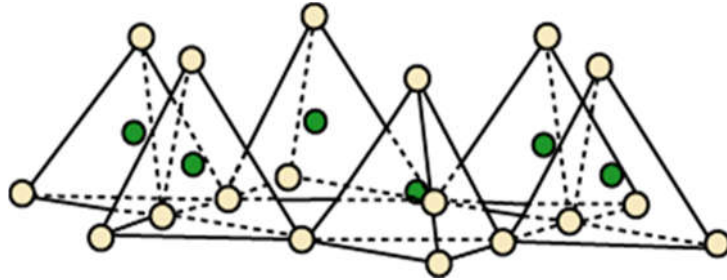


Figure I.2. Eléments structuraux : les tétraèdres [09].

La Figure I.3. montre que les tétraèdres s'associent à des feuillets octaédriques composés d'un cation central et 6  $\text{OH}^-$ . Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d' $\text{OH}$  ou O. Dans la brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_6$ , toutes les positions cationiques sont occupées, c'est alors un minéral trioctaédrique. Dans la gibbsite,  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ , par contre deux positions sur trois sont occupées. Les tétraèdres seront liés aux octaèdres pour former des couches, les couches peuvent être neutres ou chargées négativement, compensée par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches (espace interfoliaire).

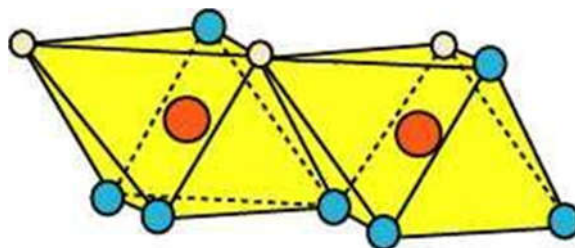


Figure I.3. Eléments structuraux : les octaèdres [09].

### I.5.2. Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles 1966- 1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994) [10,11], ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1 ;
- Charge globale de feuillets ;
- Nature des cations interfoliaires ;
- L'épaisseur et la structure du feuillet.

On distingue ainsi 4 groupes [12-13]

Minéraux à 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å. C'est la famille des kaolinites.

Minéraux à 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. C'est la famille des smectites.

Minéraux à 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires. C'est la famille chlorites.

Minéraux interstratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argile appartenant aux groupes ci-dessus.

### **I.5.3. Propriétés des argiles**

#### **I.5.3.1. Espace interfoliaire**

Il existe un type d'interaction des ions avec la surface des smectites, intervenant dans la capacité d'échange cationique, sous une forme indépendante du pH. Il s'agit des ions compensant la charge structurale permanente de l'argile. Cette adsorption indépendante du pH est généralement attribuée à l'échange d'ions dans les interfeuillets, et résulte d'interactions électrostatiques entre les ions et la charge structurale permanente de l'argile. La capacité d'échange associée peut être calculée directement si la composition des feuillets est parfaitement connue.

Les espaces qui se trouvent entre les feuillets peuvent être vides ou remplis :

-Ils sont vides lorsque les différents feuillets sont neutres et liés entre eux par des liaisons hydrogène dans le cas des espèces 1:1, ou par des liaisons de Van Der Waals dans le cas des minéraux 2:1 [14].

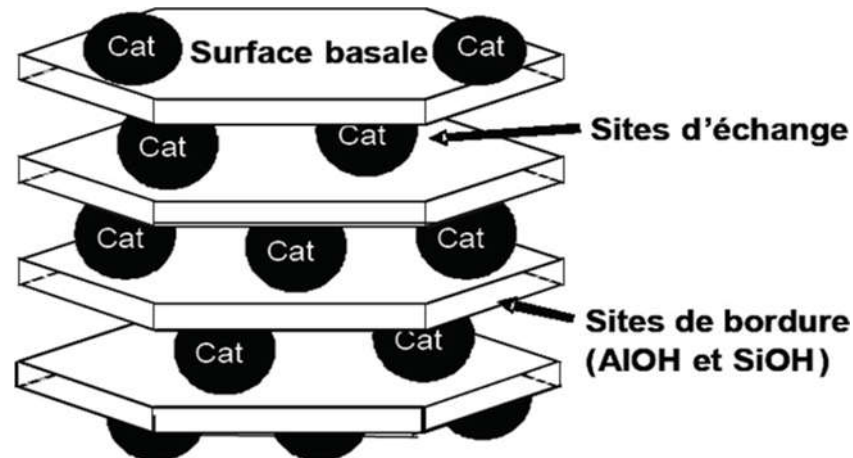
-Ils sont occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurant la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique [08]. Ces cations peuvent être « secs » soit hydraté. Les cations les plus fréquents sont  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ .

### I.5.3.2. Capacité d'échange cationique (CEC)

Les atomes de valence (n) substitués dans les couches octaédriques ou tétraédriques par d'autres atomes de valence inférieure, créent dans le feuillet une charge globale négative. La compensation de cette charge est assurée par des cations échangeables, localisés dans l'espace interfoliaire. Ce sont généralement des cations  $\text{Na}^+$  ;  $\text{Ca}^{2+}$ ... ect. Le nombre et la nature du cation échangeable caractérisent l'argile [15].

Par ailleurs certains auteurs [16] citent une capacité d'échange supplémentaire liée aux phénomènes de bordure. C'est-à-dire que chaque fois qu'un cristal est brisé, les valences situées dans le plan de rupture ne sont pas saturées. Les éléments de charge opposée viennent neutraliser ces charges. L'ensemble de ces charges mobiles peut être estimé et son calcul donne ce qu'on appelle la capacité d'échange cationique ou CEC (Figure II.4).

La mesure de la CEC se fait par remplacement de ces cations internes par des cations venus de l'extérieur, elle est exprimée en milliéquivalent gramme /100 g d'argile. Pour évaluer la CEC de la bentonite, il existe plusieurs méthodes d'analyse parmi lesquels on cite la méthode du bleu de méthylène [17], la méthode au cobalt [18] et la méthode conductimétrique [19,20].



**Figure I.4. Sites d'adsorption présents à la surface des minéraux argileux présentant une charge structurale.**

### I.5.3.3. Surface spécifique

La surface spécifique est le paramètre le plus important dans l'étude des solides divisés en particulier ceux appliqués en catalyse. En effet c'est la surface qui conditionne les phénomènes d'adsorption est désorption des substrats.

Les argiles ont une structure formée d'une superposition de feuillets qui leur confère une surface spécifique interne très variée (de 1  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les kaolinites à 750  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les vermiculites

et les smectites). Cette surface interne vient s'ajouter à une surface externe importante liée à leur très petite taille et à leur morphologie de moins de 1  $\mu\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  pour les vermiculites à 50 pour les smectites (Tableau I.1).

Minéral	Surface Interne ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Surface Externe ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Surface Totale ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	C.E.C ( $\text{Me}\cdot\text{Kg}^{-1}$ )
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectite	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

**Tableau I.1. Surface spécifique et capacité d'échange cationique (C.E.C) de quelques minéraux argileux d'après Morel, 1996, cités par Samake [21].**

#### **I.5.3.4. Gonflement et hydratation**

Le gonflement des argiles est dû à l'hydratation des surfaces externes et à la pénétration plus ou moins importante des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Le gonflement est exprimé en  $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  (Figure I.5.). La quantité d'eau fixée entre les feuilles est moins importante que celle fixée à l'extérieur des particules argileuse [22]. Lorsque l'eau est en excès l'argile passe du solide hydraté à un gel ensuite à une suspension hydrophile plus moins stable. Le gonflement est aussi observé dans les argiles en présence de solvant polaire, néanmoins l'eau est l'agent de gonflement par excellence. Les molécules des solvants apolaires ne sont retenues par les charges des feuillettes et par conséquent le gonflement faible [23].

Toutes les argiles ne sont pas gonflantes, seules celles qui ont une C.E.C non nulle possèdent cette propriété. Le gonflement dépend donc de la nature de l'argile, de sa capacité d'échange cationique, ainsi que du nombre et de la nature des cations compensateurs [24-25-26]. Le gonflement est maximal pour les argiles sodiques, c'est une raison pour laquelle les bentonites calciques sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites sodiques [27-28].

D'une manière générale l'hydratation augmente lorsque la taille du cation diminue et lorsque sa charge augmente [29-30], dans le cas des montmorillonites sodiques il peut y avoir plusieurs couches d'eau supplémentaires dont l'épaisseur peut atteindre 100 nm et les pressions de gonflement sont approximativement de 2 Mpa pour la première couche d'eau adsorbée, 100

Mpa pour la seconde [31]. Des études théoriques de l'hydratation de montmorillonites, montrent que la distance interfoliaire de la particule peut dépasser les  $15\text{\AA}$  avec du  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  comme ions compensateurs [32].

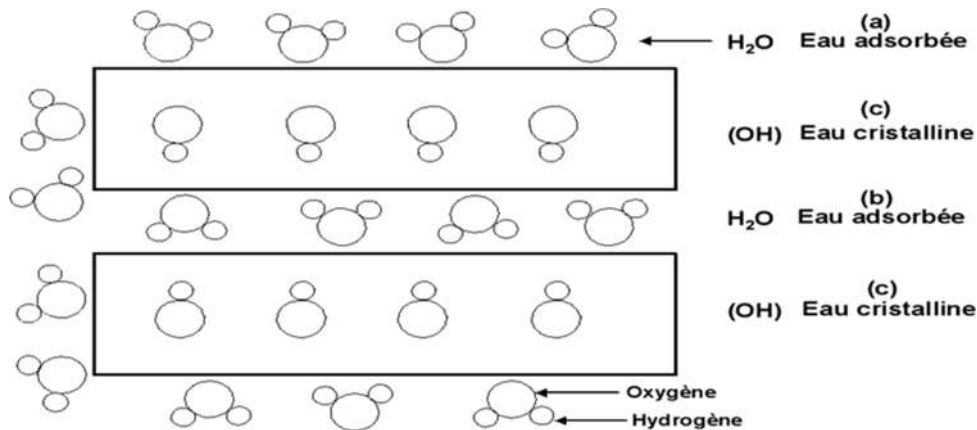


Figure I.5. Phénomène de gonflement d'une particule argileuse [14].

### I.5.3.5. Colloïdalité

Le terme colloïdal désigne des substances assez divisées pour que les particules ne soient visibles qu'au microscope électronique. Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosoluble de charges opposées [17-33].

### I.5.3.6. Charge de la surface

Les travaux électrocinétiques menés sur les argiles montrent que pour des  $\text{pH} \geq 3$ , celle-ci portent une charge négative à leur surface.

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge :

- Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques ( $\text{Al}^{3+}$  pour  $\text{Si}^{4+}$  dans les tétraèdres,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  pour  $\text{Al}^{3+}$  dans les octaèdres), de signe négatif,
- Une charge de surface variable selon le pH du milieu, liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants cationique et/ou anionique.

La charge de surface est liée à l'hydrolyse des liens rompus entre  $\text{Si-O}$  et  $\text{Al-OH}$  le long de la surface. A faible pH, l'argile a une capacité d'échange anionique :  $\text{H}^+$  se lie davantage par rapport à  $\text{OH}^-$ , une charge positive se développe. A fort pH, une capacité d'échange cationique C.E.C se développe et une charge négative se développe. A l'équilibre ou « au point de charge zéro » (ZPC),

il n'existe pas de capacité d'échange [34]. Envisageons que la particule solide soit chargée négativement en surface. Le champ électrique local provoque la fixation de cations par des liaisons dont le potentiel électrique  $\Psi$  diminue avec la distance à la surface chargée, porteuse de la densité de charge  $\zeta_0$ . Si les ions sont réduits à des charges ponctuelles (modèle de Gouy-Chapman), la distribution des charges (c'est-à-dire le potentiel électrique) diminue exponentiellement avec la distance à la surface chargée ( $X$ ). En revanche, si l'encombrement des ions est pris en compte (accessibilité à la surface chargée), la distribution des charges n'est plus exponentielle dans la zone proche de la surface jusqu'à une distance critique limitée par le plan externe de Helmholtz (OHP), porteur de la densité de charge  $\zeta_d$ . Cette couche fixe matérialise la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non, et est appelée couche compacte de Stern. Dans ce modèle, la couche compacte de Stern est subdivisée en deux parties. La première est située entre la surface chargée de la particule et le plan interne de Helmholtz (IHP), porteur de la densité de charge  $\zeta_\beta$  (Figure I.6) [35-18].

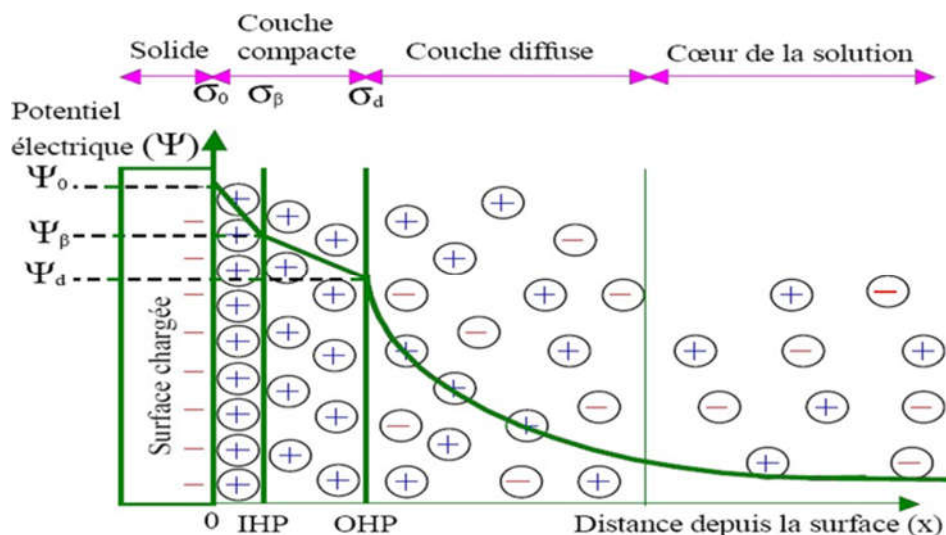


Figure I.6. Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique.

## I.6. Argiles modifiées

### I.6.1. Généralités

Les premiers travaux sur la synthèse et les propriétés texturales des minéraux argileux modifiés inorganiques et similaire à celle des zéolites ont été réalisés par quelques laboratoires [36 37].

A cause de leur grande performance et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques pluridisciplinaire, de nombreux laboratoires de recherches

scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles modifiées.

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre les feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des minéraux microporeux, à structure rigide, avec un grand espace interfoliaire, on l'appelle aussi le pontage (Figure II.7). Dans le domaine de l'adsorption, les complexes organoargileux, hydrophobe et organophile, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants,....

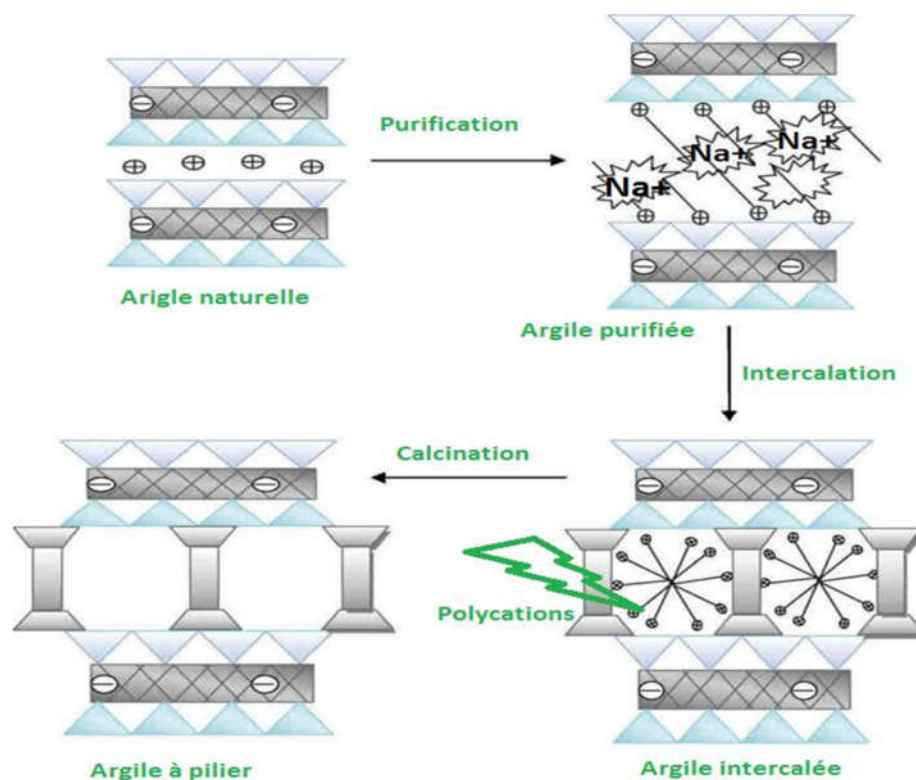


Figure I.7. Protocole de pontage des argiles [38].

### I.6.2. Famille des complexes Organo-argileux

Les argiles modifiées par des complexes organiques décrites initialement par Barrer [39] qui introduisit dans l'espace interfoliaire des ions alkylammonium et qui ont ensuite été développées par d'autres auteurs à partir du 1,4-diazobicyclo (2, 2,2) octane [40 41]. Leur utilisation comme catalyseurs a été restreinte à des réactions effectuées à des températures inférieures à 300°C, au-delà de laquelle, les intercalaires organiques sont décomposées, conduisant à l'effondrement de la structure microporeuse.

### I.6.3. Famille des complexes Inorgano-argileux

Pour s'affranchir de l'inconvénient que présente la faible stabilité thermique des organo-argileux, l'idée fut de synthétiser des structures pseudo chlorites qui sont des argiles modifiées par des composés inorganiques. Ceci est le plus aisément réalisé à partir d'hydroxyde de cations facilement hydroxylables tels que l'aluminium [42 43] et étendu ensuite au Zr [44], Ti [45 46], Fe [47], Cu [48], Ga, Nb, V et n'importe quel oxyde métallique en solution, qui forme une espèce polynucléaire par hydrolyse.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans la modification des argiles, et le traitement est obtenu généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, les polycations insérés se transforment en grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, et une surface microporeuse développée [49].

### I.4.4. Facteurs influençant la modification des argiles

Les facteurs influençant le pontage des argiles sont nombreux, nous les citons comme suit :

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.
- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).
- La concentration initiale de l'argile dans l'eau joue sur la taille des agrégats. A des concentrations très faibles (< 0.1 %), il peut y avoir disparition complète des tactoïdes.
- L'anion utilisé comme source de polymère (nitrate, chlorure, sulfates,...) n'est pas innocent dans le mécanisme de la montmorillonite des argiles.
- Le rôle du pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales et au rapport molaire H / polycation.
- Le rôle de la température de traitement.
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère
- Le rôle de la dialyse, qui semble mieux organiser les polymères dans l'espace inter lamellaire

- Le mode de séchage, la lyophilisation crée une porosité plus élevée (macroporosité) des argiles trioctaédriques.

### **I.6.5. Activation chimique et thermique des argiles**

L'activation est un procédé classique qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement chimique ou thermique. L'activation en général dépend de paramètres suivants :

- Le rapport liquide- solide,
- La température d'activation,
- La durée d'activation,
- La nature et la concentration de l'agent activant.

L'activation chimique est utilisée généralement pour l'élimination des impuretés et les différents cations échangeables, elle se fait en général en utilisant des acides forts, sulfurique, chlorhydrique et nitriques. Par contre la charpente de Si n'est pas affectée par l'activation, son taux augmente dans le matériau. L'activation aux acides forts a ses avantages comme elle a ses inconvénients, car elle accroît la surface spécifique mais détruit brutalement la C.E.C.

L'activation thermique est un traitement de l'argile à la chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius [50], ce traitement est limité par la résistance du matériau aux élévations de températures qui pourrait détruire la structure de l'argile. Le traitement thermique provoque quelques modifications dans l'argile, le départ de l'eau d'adsorption (eau interfoliaire) est presque total aux environs de 220°C tandis que le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures plus élevées entre 350°C et 1000°C [51]. Cette déshydratation libère des sites acides et accroît la surface spécifique de l'argile [52].

### **I.7. Conclusion**

Dans ce deuxième chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les minéraux argileux, ainsi différents traitements réalisés sur les argiles, en l'occurrence le pontage par des cations métalliques, afin d'améliorer les propriétés physico-chimiques de ces matériaux, en particulier, l'augmentation de la surface spécifique, du volume poreux, la capacité d'adsorption des polluants minéraux et organiques et l'organisation des feuillets.

Le traitement des argiles par la technique du pontage dépend de nombreux paramètres dont on cite la nature de l'argile de départ, du métal intercalé et de l'objectif attendu de l'utilisation du

matériau ponté final. Dans la suite de notre travail, nous allons donner les résultats d'élimination de colorant industriel par une argile pontée au Titane.

Dans le chapitre suivant, nous présentons une synthèse bibliographique sur les techniques de dépollution les moins onéreuses et adaptées à ces polluants, notamment l'adsorption.

- [01] IBN GHAZALA, M. Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Thèse de doctorat, 2009.
- [02] Mekaoui, M. Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Thèse de Doctorat, 2001.
- [03] FUTURA- SCIENCES. Le magazine de l'innovation, de la science et de la découverte, 2009.
- [04] BOURAS, O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat, 2003.
- [05] SHACKELFORD, C. D; CRAIG, H; BENSON, C. H; KATSUMI, T; EDIL, T. B; LIN, L. Evaluating the hydraulic conductivity of GCLs permeated with non-standard liquids. Else. Scien. 18, 2000, p. 133-161.
- [06] LE PLUART, L. Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, 2002.
- [07] Grim, R.E.1968 « Clay Mineralogy, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 596 pp, eds., Clay-Water Interface and its Rheological Implications. The Clay Minerals »
- [08] TERTRE, E. Adsorption de Cs, Ni et des lanthanides sur une kaolinite et une smectite. Thèse de doctorat, 2005.
- [09] GAUTIER, M. Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse de doctorat, 2008.
- [10] EGLOFFSTEIN, T. A. Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GCLs. J. Geot. Geom. 19(7), 2001, p. 427-444.
- [11] BERGAYA, F; LAGALY, G. Chapter 1: General Introduction: Clays, Clay Minerals. Hand. Clay. Sci. Ed Elsevier. 2006, p. 1-19.
- [12] CAILLIERE, S; HENIN, S; RAUTUREAU, M. Minéralogie des argiles, Masson 2ème édition,1982.
- [13] LE PLUART, L. Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, 2002.
- [14] RACHINI, A. Nanocomposites argiles-photopolymères : préparation, caractérisation et applications. Thèse de doctorat, 2007.
- [15] JANEK, M; LAGALY, G. Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study. Collo. Polym. Scien. 281, 2003, p. 293-301.
- [16] GASMI, M; AL MUKHTAR, N; ARIGUIB, F. La nature du cation et le comportement rhéologique des argiles : une dépendance intime. Sci. Ter. Plan. 330, 2000, p. 385.
-

- [17] BELHALFAOUI, F. B. Etude de l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse par une bentonite et une cellulose modifiées. Thèse de doctorat, 2010.
- [18] TOMBÁCZ, E ; LIBOR, Z ; ILLÉS, E ; MAJZIK, A ; KLUMPP, E. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organ. Geochem.* 35, 2004, p. 257-267.
- [19] MEÇABIH, Z. Adsorption-désorption des BTX (benzène, toluène, xylène) par la bentonite modifiée par des sels de métaux de transition. Thèse de doctorat, 2008.
- [20] CHOSSAT, J.C. La mesure de la conductivité hydraulique dans les sols choix de méthodes ED. Lavoisier TEC. DOC. 2005, p. 713.
- [21] SAMAK, D. Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de doctorat, 2008.
- [22] SORDON, J; DOUGLAS, K. Surface area and layer charge of smectite from CEC and EGME/H<sub>2</sub>O- retention measurements. *Clay. Clay minerals.* 56, 2008, p. 155-174.
- [23] HERNANDEZ, G.M. Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'image. Thèse de doctorat, 2002.
- [24] HERNANDEZ, G.M. Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'image. Thèse de doctorat, 2002.
- [25] ÖNAL, M. Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments. *J. Appl. Clay. Scien.* 37(1), 2007, p. 74-80.
- [26] HSIANG, P; ZHAOHUI, L; JIIN-SHUH, J; WEI-TEH, J; CHIH-JEN, W; KAO-HUNG, L. Adsorption of tetracycline on 2:1 layered non- swelling clay mineral illite. *J. Appl. Clay. Scien.* 67-68, 2012, p. 158-163.
- [27] FERRAGE, E. Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 001 de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilité du site Meuse-Haute Marne. Thèse de doctorat, 2004.
- [28] FERRAGE, E; TOURNASSAT, C; RINNERT, E; LANSON, B. Influence of pH on the interlayer cationic composition and hydration state of Ca-montmorillonite: Analytical chemistry, chemical modelling and XRD profile modelling study. *J. Geoc. Cosmo. Acta.* 69, 2005, p. 2797-2812.
- [29] JULLIENT, M; RAYNAL, J; KOHLER, E; BILDSTEIN, O. Physicochemical reactivity in clay rich materials: tools for safety assessment, *Oil and Gas, Scien. Techno.* 60, 2005, p. 107-120.
-

- [30] SALLES, F. Séquence d'hydratation multi-échelle, Détermination des énergies macroscopiques à partir des propriétés microscopiques. Thèse de doctorat, 2006.
- [31] EGLOFFSTEIN, T.A. Natural bentonites-influence of the ion exchange and partial desiccation on permeability and self-healing capacity of bentonites used in GLs. *J. Geot. Geome.* 19, 2001, p. 629-642.
- [32] MALIKOVA, N; MARRY, V; DUFRECHE, J.F; TURQ.P. Na/Cs montmorillonite : temperature activation of diffusion by simulation, *J. Colloi. Inter. Scien.* 9, 2004, p. 345-351.
- [33] BAKHTI, A. Elimination de polluants minéraux et organiques par des argiles modifiées. Thèse de doctorat, 2005.
- [34] VIALIS-TERRISSE, H. Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de doctorat, 2000.
- [35] KONAN, K. L. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat, 2006.
- [36] GOPALUPUR, N. Organic synthesis using clay and clay-supported catalyst, *J. Appl. Clay. Scien.* 53, 2001, p. 106-138.
- [37] BRUTCHEY, R. L; MORK, B.V; SIRBULY, D.J; YANG, P; TILLEY, T.D. A diametric molecular precursor [(tBuO)<sub>2</sub>Ti {μ-O<sub>2</sub>Si [OSi(Ot Bu)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> to Ti(IV)/SiO<sub>2</sub> catalysts for selective cyclohexene epoxidation, *J. Molec. Catalys A. Chemic.* 238, 2005, p. 1-12.
- [38] MAO, H; LI, B; YUE, L; XU, J; DING, B; XIAOHUI, G; ZHOU, Z. Facile synthesis and catalytic properties of titanium containing silica-pillared clay derivatives with ordered mesoporous structure through a novel intra-gallery templating method, *J. Microp. Mesopo Mater.* 130, 2010, p. 314-321.
- [39] PAIVA, L. B ; MORALES, A .R; VALENZUELA DIAZ, F.R. Organoclays: Properties, preparation and applications. *J. Appl. Clay. Scien.* 42, 2008, p. 8-24.
- [40] HE, H; MA, Y; ZHU, J; YUANG, P; QING, Y. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *J. Appl. Clay. Scien.* 48, 2010, p. 67-72.
- [41] LETAÏEF, S; MARTIN-LUENGO, M.A; ARANDA, P; RUIZ-HITZKY, E. A colloidal route for delamination of layered solids: novel porous-clay nanocomposites. *J. Advan. Functi. Mater.* 16, 2006, P. 401-409.
- [42] SAPAG, K; MENDIOROZ, S. Synthesis and characterization of micro-mesoporous solids: pillared clay. *Physicochemical and Engineering Aspects. J. Colloi. Surf. Physic. Engin. Aspe,* 187, 2001, p. 141-149.
-

- [43] KLOPROGGE, J.T; EVANS, R; HICKEY, L; FROST, R.L. Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia). *J. Appl. Clay. Scien.* 20, 2002, p. 157-163.
- [44] BOUCHENAF, S. N; ISSAADI, R; GRANGE, P. Hydroconversion of n-heptane: a comparative study of catalytic properties of Pd/Sulfated Zr-pillared montmorillonite, Pd/Sulfated Zirconia and Pd/ $\gamma$  alumina. *J. Appl. Cataly A.* 259, 2004, p. 9-15.
- [45] RESALA, H; KHALAF, H; VALVERDE, J.L; ROMEO, A; MOLINARI, A; MALDOTTI, A. Photocatalysis with Ti-pillared clays for the oxofunctionalization of alkylaromatics by O<sub>2</sub>. *J. Appl. Cataly A.* 352, 2009, p. 234-242.
- [46] HOUARI, H; SAIDI, M; TABET, D, PICHAT, P; KHALAF, H. The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr and Ti/Zr- pillared bentonites as photocatalyst. *J. Appl. Scien.* 2, 2005, p. 1136- 1140.
- [47] LATAEÏF, S; CASAL, B; ARANDA, P; MARTIN- LUENGO, M. A; RUIZ-HITZKY, E. Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation. *J. Appl. Clay. Scien.* 22, 2003, p. 263-277.
- [48] CAUDO, S; GENOVESE, C; PERATHONER, S; CENTI, G. Copper-pillared clays (Cu-PILC) for agro-food wastewater purification with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *J. Microp. Mesop. Mater.* 107, 2008, p. 46-57.
- [49] LEE, S.H; SONG, D. I; JEON, Y.W. An investigation of the adsorption of organic dyes onto organo-montmorillonite. *J. Environ. Technol.* 22, 2001, p. 247-254.
- [50] BERGAYA, F; AOUAD, T; MANDALIA, T; THENG, B.K.G; LAGALY, G. Pillared Clays and Clay Minerals. *J. Hand. Clay. Scien.* Ed Elsevier. 2006, p. 393-422.
- [51] BOUKERROUI, A ; OUALI, M. S. *Annales de chimie science des matériaux.* 25, 2000, p. 583.
- [52] PEREZ-MAQUEDA, L.A ; MONTES, O.M ; GONZÀLES-MACIAS, E.M ; FRANCO, F. Thermal transformations of sonicated purrophyllite. *J. Appl. Clay. Scien.* 24, 2004, p. 201- 207.
-

# **CHAPITRE II**

## **LES METAUX LOURDS**

## II.1. Introduction

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en très faibles quantités. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement.

La protection de l'environnement impose de limiter les teneurs de ces métaux aux normes admises. Plusieurs procédés de traitement ont été essayés pour éliminer ces polluants. Parmi ces procédés, on peut citer la cémentation et l'adsorption.

### II.1.2. Généralité sur les métaux lourds

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 7 g.cm<sup>-3</sup> [01]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt et manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure [02].

### II.1.3. Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser. D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 7 ;
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du magnésium ( $Z = 12$ ) (tableau I.1) ;
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn) [03].

Tableau II.1. Classification périodique des éléments [04].

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

### II.1.4. Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux (bonne conductivité thermique et électrique). Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables [05].

### II.1.5. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité.

- Dans les sols acides et pauvres en humus, les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé.
- Les sols basiques riches en humus piègent les métaux lourds, il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être libérés quand l'environnement est modifié (acidification du sol sous l'effet des changements de température, d'humidité, etc.).

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité du mercure est par exemple connue depuis l'Antiquité. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes [06].

### **II.1.6. Origine des métaux lourds**

Les études actuelles prouvent l'importance du rôle joué par l'homme dès les cycles biogéochimique des métaux lourds.

Si les éruptions volcaniques, les météorites, les phénomènes d'altération des roches par érosion éolienne, etc. constituent autant de sources naturelles d'émission, la mobilisation des éléments traces métalliques par l'homme dans la biosphère leur est comparable voire supérieure [07].

#### **II.1.6.1. Origine naturelle**

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique et l'altération des continents. 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 [08].

#### **II.1.6.2. Origine anthropique**

Les métaux sont énormément utilisés dans l'économie mondiale. Ainsi, l'extraction et l'utilisation de matières premières, comme les combustibles fossiles par exemple, sont des sources de contamination communes. De nos jours, plusieurs activités humaines ont conduit à une augmentation de la pollution par les métaux lourds. Ainsi les domaines les plus polluants sont :

- L'agriculture et l'utilisation massive des engrais (avec leur impuretés), des pesticides, de l'épandage de boues d'épuration, des lisiers, etc.
- L'industrie et ses rejets de poussières contenues dans les fumées émises, ou ses rejets d'effluents gazeux ou liquides,
- L'urbanisation et ses décharges de déchets urbains, l'augmentation de la circulation automobile et de la combustion de sources d'énergie fossile, etc. [09].

Les principales industries sont illustrées dans le tableau I.2.

Tableau II.2. Principales industries de rejets des métaux lourds [10].

Types d'industries	Types de métaux lourds
Combustibles minéraux solides	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu).
Combustion du pétrole	Arsenic (As), Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Nickel (Ni), Sélénium (Se), Zinc (Zn).
Combustion de charbon	Mercure (Hg), Zinc (Zn).
Combustion fioul lourd	Mercure (Hg).
Combustion biomasse	Cadmium (Cd).
Incinération des déchets	Cadmium (Cd), Cuivre (Cu), Mercure (Hg), Zinc (Zn).
Production de verre	Arsenic (As), Chrome (Cr), Sélénium (Se).
Fabrication de certains verres (cristal)	Plomb (Pb).
Métallurgie des ferreux	Arsenic (As), Chrome (Cr), Cuivre (Cu), Zinc (Zn).
Métallurgie non ferreux	Arsenic (As), Cuivre (Cu), Zinc (Zn).
Fonderie	Chrome (Cr).
Production de zinc	Cadmium (Cd).
Industrie du chlore	Mercure (Hg).
Production de ciment	Chrome (Cr).
Fabrication de batteries électriques	Plomb (Pb).

## II.1.7. Omniprésence de quelques métaux lourds

### I.1.7.1. Le zinc

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30. Il appartient au bloc des éléments de transition du tableau périodique. Le zinc possède 5 isotopes :  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$  et  $^{70}\text{Zn}$  [11].

Les sources naturelles du zinc sont l'altération de roches, le volcanisme et la végétation. Des statistiques ont montrées que les sources naturelles ne représentent que 7 % des émissions totales du zinc dans l'environnement. La production et le traitement des minerais ainsi que les activités industrielles représentent respectivement environ 75 % et 18 % des émissions du zinc dans le milieu naturel. Le zinc trouve son utilisation dans le domaine de la galvanisation et des revêtements anticorrosion, dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Il est également utilisé dans l'agriculture, comme il rentre dans la structure de quelques alliages, tel que le laiton, alliage

de cuivre et de zinc [12]. Les principales caractéristiques physico- chimiques du zinc sont données dans le tableau I.5.

**Tableau II.3. Caractéristiques physicochimique du zinc [13].**

<b>Numéro atomique</b>	30
<b>Masse atomique</b>	65,37
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,6
<b>Masse volumique</b>	7,11 g.cm <sup>-3</sup> à 20 °C
<b>Température de fusion</b>	420 °C
<b>Température d'ébullition</b>	907 °C
<b>Rayon atomique (Van der Waals)</b>	0,138 nm
<b>Rayon ionique</b>	0,074 nm
<b>Energie de première ionisation</b>	904,5 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de deuxième ionisation</b>	1723 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Potentiel standard</b>	- 0,763 V

#### **I.1.7.1.1. Effet du zinc sur la santé humaine**

Le zinc est un oligoélément essentiel pour l'homme. Il est nécessaire au fonctionnement de nombreuses métalloenzymes (alcool déshydrogénases, phosphatases, ADN et ARN polymérases, etc.). Il est donc indispensable pour maintenir un métabolisme normal des acides nucléiques, des protéines et des membranes et joue un rôle important dans la division cellulaire et le maintien de la structure des gènes. De ce fait, les effets toxiques du zinc peuvent être liés soit à une carence soit à une surexposition à ce métal. Un excès de zinc peut provoquer des problèmes de santé importants (crampes d'estomac, irritations de la peau, vomissements, nausées et anémie). De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines. Sur le lieu de travail, la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur [14].

#### **I.1.7.1.2. Effet du zinc sur l'environnement**

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol aussi de façon non naturelles du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telle que l'exploitation minière et la combustion du charbon. L'eau est polluée en

zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées de la production industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau. Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en cet élément. Le zinc soluble dans l'eau peut contaminer les eaux souterraines et peut être une menace pour les animaux et pour les plantes. Le fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer. Sur un sol riche en zinc, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricole, mais les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés [13].

### I.1.7.2. Le cuivre

Elément chimique de numéro atomique  $Z = 29$ . C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain) et le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate et dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à  $1 \text{ mg.L}^{-1}$  sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacque, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [15].

**Tableau II.4. Propriétés physicochimiques du cuivre [15].**

<b>Numéro atomique</b>	29
<b>Masse atomique</b>	$63,546 \text{ g.mol}^{-1}$
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,9
<b>Masse volumique</b>	$8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ à $20 \text{ °C}$
<b>Température de fusion</b>	$10830 \text{ °C}$
<b>Température d'ébullition</b>	$2595 \text{ °C}$
<b>Famille chimique</b>	Elément de transition
<b>Structure cristalline</b>	Cubique à faces centrées
<b>Etat physique</b>	Solide

**I.1.7.2.1. Effet du cuivre sur la santé**

Le cuivre réalise un travail essentiel dans le métabolisme des animaux. Mais l'ingestion excessive de cuivre entraîne de graves préoccupations toxicologiques, tels que des vomissements, des crampes, des convulsions, voire la mort.

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production du cuivre a augmenté lors de ces dernières décennies et, de ce fait, les quantités du cuivre dans l'environnement ont augmenté. On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela, on absorbe des quantités importantes du cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption du cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé, mais des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants. La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses du cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort [10].

**I.1.7.2.2. Effet du cuivre sur l'environnement**

La production mondiale du cuivre est toujours en augmentation. Ce qui signifie que de plus en plus, de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leurs rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol. Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé. Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles : poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples : l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates. Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains ; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure. Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par

conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés. Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative sur l'activité des microorganismes et des vers de terre. La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations [14].

- [01] Thi My Dung Huynh « Impacts des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/microflore tellurique », Thèse de Doctorat, Université de Paris Est (2009).
- [02] A. Ababsa « Elimination des métaux lourds par Ultrafiltration : Etude expérimentale de l'ultrafiltration », Thèse de Doctorat, Université de Souk-Ahras (2013).
- [03] N. Sedira « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras (2013).
- [04] S. Bensaha « La décontamination des eaux usées sur un support naturel », Mémoire de Magister, *Université* de Tlemcen (2016)
- [05] S. Bensaha « Les procédés de traitement et d'épuration des eaux usées par le chitosane », Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2018).
- [06] M. Dinitto ((Dossier SAM –les métaux lourds)), Ecole Nationale Supérieure des Mines de saint Etienne (1997).
- [07] Z. Mahi « Récupération des métaux lourds par l'argile de maghnia modifiée cas de cuivre et plomb », Mémoire de Magister, Université d'Oran (2006).
- [08] K. Tizaoui « Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes », Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2013).
- [09] D. Didier « Déterminants moléculaires de la tolérance au zinc des microorganismes eucaryotes», Thèse de Doctorat, Université de Henri Nancy (2010).
- [10] M. Safa « Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par adsorbants naturels», Thèse de Doctorat, Université de Mascara (2016).
- [22] N. Babakhoya « Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels », Mémoire de Magister, Université de Boumerdes (2010).
- [11] M. Larekeb « Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation », Thèse de Doctorat, Université de Biskra (2015).
- [12] N. Bouchelkia « Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube », Mémoire de Magister, Université de Bejaia (2015).
- [13] L. Nakib «Mise au point d'une technique d'extraction des éléments traces métalliques dans les produits de la mer et leurs dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique » Mémoire de Magister, Université de Constantine (2010).
- [14] D. Aurélien « Etude et modélisation de la biosorption des métaux par les bactéries. Application au transfert du cadmium et du zinc, seuls ou en mélange, par *Escherichia coli* et *Cupriavidus metallidurans*en colonnes de sable d'Hostun», Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (2011).
-

[15] S. Arris « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Mémoire de Magister, Université de Souk-Ahras (2013).

# **CHAPITRE III**

## **LE PHENOMENE D'ADSORPTION**

### III.1. Introduction

La demande croissante de la société s'est matérialisée ces dernières années par des normes décidées par des organismes gouvernementaux, pour la purification des eaux, du sol et de l'air pollués. La conscience de l'effet des polluants sur la santé et de leurs risques écologiques ont permis dans la dernière décennie le développement de technologie de traitement afin de permettre le respect des normes de plus en plus exigeantes.

Les principales techniques de traitement de polluants appliquées sont : traitements biologiques, traitements chimiques conventionnels (l'oxydation thermique, la chloration, l'ozonation), et l'adsorption sur charbon actif (ou bien un autre adsorbant).

### III.2. Définition

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse s'appelle la désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elle soit ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption.

La description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales :

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenue par des études de cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et l'aptitude à repasser en solution, donc désorbées.

### III.3. Application

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant.

### III.4. Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas proviennent d'une instauration. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide

est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de ce gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liaisons qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

- Adsorption chimique (Chimisorption);
- Adsorption physique (Physisorption).

#### **III.4.1. Adsorption Physique**

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 40 Kcal/mol [1-4], ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

#### **III.4.2. Adsorption Chimique**

La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules, sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [5]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 40 et 200Kcal/mol [6]; la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

#### **III.4.3. Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique**

Expérimentalement, il est souvent possible de distinguer entre les deux types d'adsorption; mais, dans certain cas, il est nécessaire d'examiner plusieurs critères simultanément pour pouvoir conclure.

– **Nature des forces**

- La physisorption est causée par des forces d'interaction moléculaire, qui ont pour origine les attractions quise manifestent entre les dipôles instantanés et induits lors du rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide. Pour cette raison l'adsorption physique est appelée adsorption de Van Der Waals.
- La chimisorption implique un réarrangement d'électrons entre l'adsorbat et la surface du solide qui interagissent avec pour conséquence la formation d'une

liaison chimique qui peut être covalente, polaire ou ionique quand il y a transfert d'électron.

– **La chaleur d'adsorption**

La chaleur dégagée lors de l'adsorption est probablement la plus importante de ces critères.

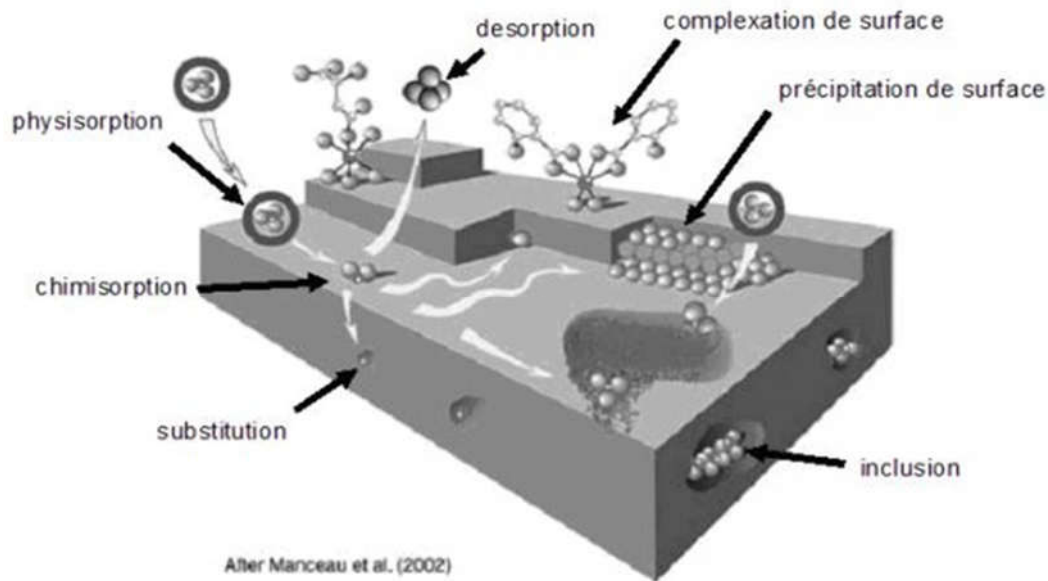
- En physisorption la chaleur libérée par mole de gaz adsorbée est généralement comprise entre 2 et 6 Kcal/mol, mais des valeurs allant jusqu'à 40 Kcal/mol peuvent être trouvées.
- En chimisorption, cette chaleur est rarement inférieure à 40 Kcal/mol. Elle est de quelques dizaines de Kcal/mol. Cependant des valeurs inférieures comparables aux chaleurs d'adsorption physique peuvent être rencontrées, ceci étant dû au concept d'adsorption endothermique.

– **La vitesse du processus d'adsorption et de désorption**

- L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert pas d'énergie d'activation
- La chimisorption par contre, comme beaucoup de processus, requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus.

– **La réversibilité**

- L'adsorption physique est complètement réversible avec les cycles d'adsorption et de désorption se produisant alternativement sans changement de la nature de l'adsorbât.
- La chimisorption peut être réversible ou pas; un changement chimique de l'adsorbât durant la désorption est une preuve de son non réversibilité. L'exemple de l'adsorption chimique de l'oxygène sur un charbon actif peut être cité. La désorption se produit en libérant par chauffage à température élevée, l'oxygène sous forme de CO ou CO<sub>2</sub>.

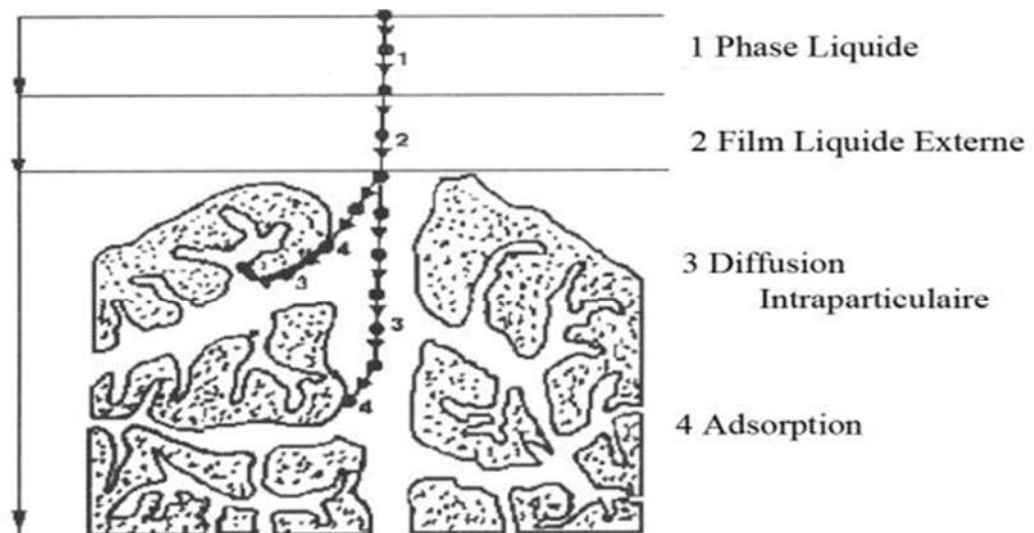


**Figure III.1. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [6].**

### III.5. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes :

- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface de grains).
- 3- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.



**Figure III.2. Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [7].**

### III.6. Aspect thermodynamique du processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Coefficient de distribution : le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour des faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, et peut se traduire par l'expression [8] :

$$K_d = \frac{(c_0 - c_{eq})}{c_{eq} \cdot m} \cdot v \quad (1)$$

Avec :

$K_d$  : coefficient de distribution (L/g)

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbant (mg/L)

$C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)  $V$  : volume de l'adsorbat (L)

$m$  : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmohotz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (3)$$

Nous permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation suivante :

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

Avec :

$\Delta H$  : Enthaplie (KJ/mol)

$\Delta S$  : Entropie (KJ/mol)

$\Delta G$  : Energie libre (KJ/mol)

$R$  : constante des gaz parfait (J/mol. °K)  $T$  : température (°K)

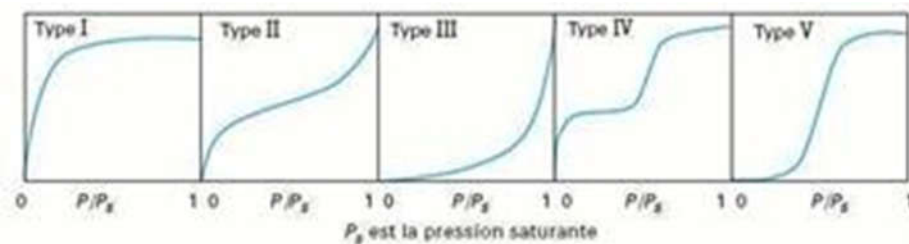
Le tracé de  $LnK_d$  en fonction de  $1/T$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamique  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ( $\Delta H > 40K$  KJ/mol) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

### III.7. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

#### III.7.1.Types d'isothermes d'équilibre d'adsorption

La figure III.3 montre les cinq types d'isotherme que distingue la classification de l'IUPAC dans le cas d'adsorption en phase gazeuse. Ces types d'isotherme se rencontrent aussi dans le cas de l'adsorption en phase aqueuse.



**Figure III.3. Types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC Isotherme d'équilibre d'adsorption de type I**

Une isotherme de type I est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé. La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations et la forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouches. Cette forme est à rapprocher du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.

- **Isotherme d'équilibre d'adsorption de type II et III**

Les isothermes de types II et III sont observées dans le cas d'adsorption ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interaction intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, la majorité des isothermes rencontrées sont de type I ou II.

- **Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV**

Les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants plutôt mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbât à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

- **Isotherme d'équilibre d'adsorption de type V**

Les isothermes de type V sont caractéristiques d'adsorbant microporeux avec formation de multicouches dès les faibles concentrations. Comme pour l'isotherme de type III, ce comportement est représentatif d'interaction plus fortes entre les molécules qu'entre molécules et adsorbants [9].

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

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

### III.7.2. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées

#### III.7.2.1 modélisés a deux paramètres

Dans cette étude, tous les paramètres du modèle Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich (D-R) et Temkin, Elovich, ont été analysé par la régression linéaire et non linéaire en utilisant des outils d'ajustement de courbe OriginLab (version 2017) et le compléments solveur de Microsoft Excel (version 2013) ou XLSTAT(version 19 Premium), la validité des modèles cinétiques et d'équilibre a été vérifiée par l'estimation des fonctions d'erreur.

afin de vérifier la validité des modèles appliqués, il est indispensable de recalculer les quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) en fonction des concentrations à l'équilibre ( $C_e$ ) à partir des valeurs des paramètres obtenus par les deux formes puis quantifier les erreurs.

##### III.7.2.1.1 modèle de langmuir.

C'est un modèle simple très répandu basé sur des hypothèses réactionnelles. Il suppose que l'élimination des espèces est réalisée par adsorption monocouche sur une surface homogène. Pour ce modèle tous les sites sont supposés identiques, ne pouvant retenir chacun qu'une seule molécule. Ce modèle suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et l'énergie de liaison reste constante [10]. L'équation de ce modèle est représentée sous la forme suivante :

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

- $q_m$  est la capacité théorique d'adsorbant adsorbée ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
- $K_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption ( $\text{L.g}^{-1}$ ) liée à l'énergie d'adsorption.

L'équation de Langmuir peut être linéarisée en quatre types différents rassemblés dans le tableau suivant :

	Formule linéaire	Tracé
Type I	$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{Q_m K_L}$	Ce/Qe vs Ce
Type II	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{Q_m}$	1/Qe vs 1/Ce
Type III	$Q_e = Q_m - \left( \frac{1}{K_L} \right) \frac{Q_e}{C_e}$	Qe vs Qe/ce
Type V	$\frac{Q_e}{C_e} = K_L Q_m - K_L Q_e$	Qe/ce vs Qe

Tableau III.1 les formules linéaire de l'équation de Langmuir

- $C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).
- $Q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).
- $Q_m$  : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).
- $K_L$  : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

### III.7.2.1.2 modèle de freundlich

C'est un modèle qui est aussi très utilisé pour décrire l'adsorption des solutés à l'interface liquide–solide. Il décrit l'adsorption hétérogène non-idéale sur une surface multicouche avec des niveaux d'absorption différents [11]. Le modèle est représenté par une équation empirique suivante :

$$Q_e = k_F \times C_e^{\frac{1}{n}}$$

$k_F$  et  $1/n$ , sont les constantes de Freundlich. Elles se réfèrent respectivement à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption. Selon cette théorie, si  $n > 1$ , alors l'adsorption est favorable. La forme linéaire de l'équation 4.14, pour le traitement des données et l'évaluation des paramètres du modèle, est :

$$\ln Q_e = \ln k_F + \frac{\ln C_e}{n}$$

Les constantes  $k_F$  et  $1/n$  sont déterminées à partir du tracé linéaire de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ .

### III.7.2.1.3 MODELE DE DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D–R) est plus général que celui de Langmuir puisqu'il ne se base pas sur l'hypothèse d'une surface homogène et d'un potentiel d'adsorption constant

[12]. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. L'équation de ce modèle est donnée par l'expression suivante :

$$Q_e = Q_m e^{(-k_{ads} \varepsilon^2)}$$

-  $q_m$  est la capacité théorique de saturation ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),

$K_{ads}$  est une constante liée à l'énergie libre moyenne d'adsorption par mole d'adsorbant ( $\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$ ) et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) donnée par l'expression ci-dessous

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

La linéarisation de cette équation conduit à la relation  $\ln Q_e = \ln Q_m - k_{ads} \times \varepsilon^2$

$K_{ads}$  et  $q_m$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite donnant  $\ln(qe)$  en fonction de  $\varepsilon^2$ .

L'énergie libre moyenne d'adsorption est calculée à partir de  $K_{ads}$  en utilisant l'équation suivante :

$$E_{ads} = \frac{1}{\sqrt{-2K_{ads}}}$$

### III.7.2.2. MODELES A TROIS PARAMETRES

La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich. Les modèles à trois paramètres ont été développés pour améliorer la simulation des isothermes d'adsorption par rapport aux **modèles** à deux paramètres. Pour déterminer les valeurs des paramètres des modèles, il est indispensable d'utiliser un programme informatique, dans notre étude, on a utilisé le logiciel Solveur 'Ms Excel'.

#### III.7.2.2.1 Le modèle de Langmuir-Freundlich

Le modèle de Langmuir-Freundlich est essentiellement l'isotherme de Freundlich avec des propriétés asymptotiques différentes, il s'approche à un maximum d'adsorption à des concentrations très élevées en adsorbats [13]. Une équation mathématiquement équivalente à l'équation de Langmuir-Freundlich peut être aussi obtenue en supposant que la surface des particules de l'adsorbant est homogène, et que l'adsorption est due aux interactions adsorbants-adsorbats. La relation suivante représente ce modèle [14, 15] :

$$Q_e = \frac{Q_m \times (k_{LF} \times C_e)^\beta}{1 + (k_{LF} \times C_e)^\beta}$$

Pour des interactions positives il faut que ( $\beta > 1$ ), le modèle de Langmuir-Freundlich est équivalent à l'équation de Hill [15].

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

$Q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$Q_m$  : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$\beta$  : paramètre de l'hétérogénéité

$K_{LF}$  : constante d'équilibre de l'équation de Langmuir-Freundlich ( $\text{l}^\beta.\text{mg}^{-\beta}$ ).

### III.7.2.2.2 MODELE DE FRITZ ET SCHLUENDER III

Le modèle de Fritz et Schluender est représenté par l'équation suivante [16]:

$$Q_e = \frac{Q_m \times K_F \times C_e}{1 + K_F \times C_e^\alpha}$$

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

$Q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).

$Q_m$  : capacité maximale d'adsorption ( $\text{mg.l}^{-1}$ ).

$\alpha$  : paramètre de l'équation de Fritz et Schluender.

$K_F$  : constante d'équilibre d'adsorption ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

### III.7.3. Facteurs influençant l'adsorption

- **Concentration**

On observe en général que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich lorsque les concentrations dissoutes sont faibles. On remarque alors que l'adsorption passe fréquemment par un maximum puis décroît pour devenir négative.

- **Vitesse d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est moins rapide.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption. Il est donc vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on augmente la vitesse.

- **Nature d'adsorbant**

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange de l'adsorbant en l'introduisant dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau et l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [17].

- **La nature de l'adsorbât**

Suivant la polarité d'adsorbant et d'adsorbât, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbât sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une grande quantité d'adsorbât à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

### **III.7.4. Cinétique d'adsorption**

La cinétique chimique est la science qui s'occupe de la façon dont les réactions chimiques procèdent (mécanisme) et de leur vitesse.

Deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- Prédire les facteurs qui peuvent influencer la vitesse : température, pression, concentration, présence d'un catalyseur.....
- Relier la vitesse au « mécanisme » : une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires. Ces deux motivations relèvent de la cinétique proprement dite. A un niveau encore plus fin, on peut s'intéresser au mécanisme d'une réaction élémentaire.

La cinétique de l'adsorption présente un intérêt considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle basée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour améliorer un adsorbant et pour atteindre la cinétique la plus rapide possible [18].

En général le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide peut être divisé en trois étapes :

- Le transfert de masse externe : ce qui implique le transfert de l'adsorbât à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne : c'est la pénétration de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite : cette étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, alors qu'en présence d'adsorbants poreux, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption. La cinétique de l'adsorption et de désorption sur un adsorbant poreux est devenue un sujet important, dans le processus de séparation et purification [19,20].

#### III.7.4.1 Quelques modèles cinétiques

Différents modèles d'étude cinétique ont été utilisés pour étudier le processus du mécanisme de l'adsorption, parmi ces modèles :

- **Modèle de Lagergren**

Le pseudo-premier ordre [21,22] dont l'équation est donnée par :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (15)$$

Dont :

$q_e$  : la quantité du colorant adsorbée au temps d'équilibre (mg.g-1)  $q_t$  : la quantité du colorant adsorbée au temps  $t$  (mg.g-1)

$K_1$  : la constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min-1)

Le pseudo-deuxième ordre [23,24] dont l'équation de ce modèle est donnée par :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (16)$$

Dont :  $K_2$  : la constante de vitesse pseudo-2eme ordre (g. mg-1min-1)  $h = K_2 \cdot q_e^2$  : la vitesse initiale de diffusion (mg.g-1min-1)

Paramètre de vitesse de diffusion intraparticulaire [25]

Le paramètre de vitesse de diffusion intraparticulaire est donné par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int}^{\frac{1}{2}} + C \quad (17)$$

- C : ordonnée à l'origine
- $K_{int}$  : la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire.

### III.8. Conclusion

L'adsorption est le phénomène par lequel des molécules présentes dans un fluide (adsorbat) viennent se fixer à la surface d'un matériau (adsorbant) par l'intermédiaire d'interactions physiques ou chimiques. Les matériaux présentant des capacités d'adsorption importantes ont une structure poreuse très développée ce qui crée une grande surface spécifique. Cette surface poreuse se caractérise par une distribution de la taille des pores, qui varie selon le type d'adsorbant. Les isothermes d'équilibre d'adsorption permettent d'obtenir des informations sur l'affinité des molécules pour le matériau et la capacité d'adsorption de ce dernier.

- [1] PELEKANI, C; SNOEYINK, V.L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*. 38, 2000, p. 1423-1436.
- [2] ZHANG, J; LI, Y; ZHANG, C; JING, Y. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root. *J. Hazard. Mater.* 150 (3), 2008, p. 774-782.
- [3] TERMOUL, M; BESTANI, B; BENDERDOUCHE, N; BELHAKEM, M; NAFFRECHOUX, E. Removal of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon. *Adsor. Scien. Techno.* 24, 2006, p. 5.
- [4] AL-DEGS, Y.S; EL-BARGHOUTI, M.I; EL-SHEIKH, A.H; GAVIN, M; WALKER, G.M. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*. 77(1), 2008, p. 16-23.
- [5] BESTANI, B. Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat, 2005.
- [6] MANCEAU, A; MARCUS, M.A; TAMURA, N. 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*. *Rev. Minera. Geoch.* 49, 2002, p. 341-428
- [7] BARKA, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO<sub>2</sub>. Thèse de doctorat, 2008. [8] ATTOUTI, S. Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants. Thèse de Doctorat en Science, 2013.
- [9] LAUTRETTE, S. Utilisation des Fibres de Carbone Activé comme catalyseurs d'O<sup>2</sup> - et N-glycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de Doctorat, 2004.
- [10] B.D. Turner, B.J. Henley, S.B. Sleaf, S.W. Sloan, Kinetic model selection and the Hill model in geochemistry, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12 (8) (2015) 2545–2558.
- [11] M.H. El-Naas, M.A. Alhaija, S. Al-Zuhair, Evaluation of an activated carbon packed bed for the adsorption of phenols from petroleum refinery wastewater, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2017) 1–10.
- [12] Dogan Karadag , Yunus Koc , Mustafa Turan , Mustafa Ozturk A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite
- [13] Fozia Batool ,1 Jamshed Akbar,1 Shahid Iqbal,1 Sobia Noreen ,1 and Syed Nasir Abbas Bukhari , Study of Isothermal, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Adsorption of Cadmium: An Overview of Linear and Nonlinear Approach and Error Analysis, Jul 2018
-

- [14] Toth J., Calculation of the BET-Compatible Surface Area from Any Type I Isotherms Measured Above the Critical Temperature, *J. Colloid Interf. Sci.*, 225: 378–383(2000).
- [15] Ferhat D., Nibou D., Mekatel E.H., Amokrane S., Adsorption of Ni<sup>2+</sup> ions onto NaX and NaY zeolites: Equilibrium, kinetic, intra crystalline diffusion and thermodynamic studies. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 38 (6) 63-81 (2019).
- [16] D Haddad, A Mellah, D Nibou, S Khemaissia, Promosing enhancement in the removal of uranium ions by surface-modified activated carbons: kinetic and equilibrium studies, *J. Env. Eng.* 144 (5): 04018027, 2018
- [17] CHEN, H; ZHAO, J; DAI, G.Silkworm exuviae a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* 186, 2011, p.320-327.
- [18] ARIVOLI, S; ARIVOLI, M; THENKUZHALI, P; MARTIN DEVA, P.Adsorption of rhodamine B by acid activated carbon-Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies.*J. electron.Chem.* 1 (2),2009, p. 138-155.
- [19] HEMA, M; MARTIN DEVA, P; Adsorption of malachite green onto carbon prepared from borassus bark. *J. Arab. Science. Eng.* 34,2009, p. 677-681.
- [20] WANG, L; JIANG, Z; ZHAO, R; CONG, L; LI,Y; CHENGLU, Z.Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from Polygonum orientaleLinn: Equilibrium, kinetic and thermodynami studies. *Desalination.* 254, 2010, p.68-74.
- [21] HWABAEEK, M; OLAKITAN, C; IJAGBEMI, S-J; DONG, S. Removal of Malachite Green from aqueous solution using Degreased coffee bean. *J. Hazard. Mater.* 176, 2010, p. 820-826.
- [22] ONAL, Y.Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green on to activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 146 (1-2), 2007, p. 194-203.
- [23] BENNANIKARIM, A; MOUNIR, B, HACHKAR, M; BAKASSE, M; YAACOUBI, A.Adsorption of Malachite Green dye onto raw Moroccan clay in batch and dynamic system. *J. Enviro.Const.Civi.Eng.*2, 2011, 544-550.
- [24] MANA, M; OUALI, M.S; DEMENORVAL, L.C; Removal of basic dyes from aqueous solutions with a treated spent bleaching earth. *J. Colloi. Inter. Science.* 307, 2007, p. 9-16.
- [25] HAMEED, B.H; EL-KHAIARY, M.I.Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling, *J. Hazard. Mater.* 159, 2009, p.574-579.
-

# **CHAPITRE IV**

**DISCUSSION**

**ET**

**RÉSULTATS**

## I. ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR L'ARGILE

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de la cinétique d'adsorption du cation de Zn(II) en solution aqueuse choisi comme un métal lourd toxique, par le phénomène d'adsorption à l'aide d'un matériau microporeux est l'argile. L'influence des divers paramètres expérimentaux sur cette cinétique d'adsorption a été étudiée en conditions batch. Différents modèles très utilisés dans la littérature, ont été testés pour leur aptitude à décrire les données de cinétique ainsi obtenues.

Ensuite, nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de la régression linéaire et non linéaire de l'adsorption de Zinc. Différents modèles très utilisés dans la littérature, ont été testés pour leur aptitude à décrire les données de cinétique ainsi que ceux obtenues.

Des essais d'adsorption en batch (en discontinu) ont été effectués dans le but d'observer l'effet de certains paramètres opératoires, qui peuvent influencer sur le rendement d'adsorption du Zinc par l'argile. Ces paramètres sont : le pH initial de la solution, la concentration initiale  $C_0$ , le rapport R solide liquide.

### I.B. ADSORPTION DU ZINC

Dans cette partie, nous allons examiner les différents facteurs influençant la réaction d'adsorption tels que le temps de contact la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale de Zn(II).

#### I.B.1. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La solution de Zinc a été préparée en dissolvant une quantité convenable de nitrate de Zinc  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (98.99% de pureté) dans de l'eau distillée. Les solutions aqueuses contenant les cations métalliques ( $Zn^{2+}$ ) de différentes concentrations (25, 50, 100, 150 et 200  $mg \cdot L^{-1}$ ) sont placées dans des Erlenmeyer de 150 ml en présence d'une quantité d'argile. Ensuite, le mélange adsorbant/adsorbant est placé sur l'agitateur avec une vitesse d'agitation de l'ordre de 150 tours/min. Une fois l'équilibre d'adsorption est atteint, les solutions sont par la suite séparées du solide par filtration et dosées par spectroscopie d'absorption atomique.

#### I.B.2. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

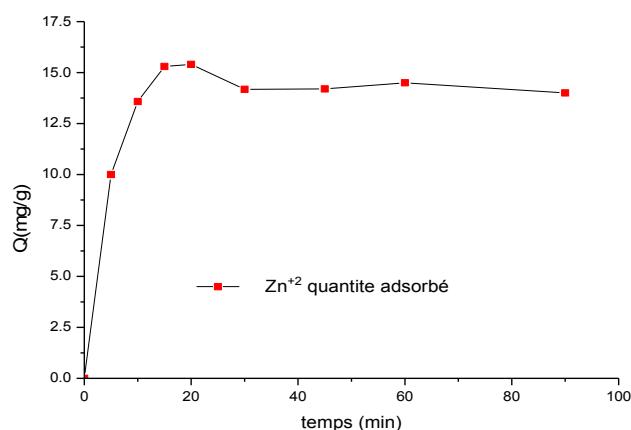
L'influence du temps de contact sur l'adsorption du Zinc sur l'argile est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. Pour déterminer la cinétique d'adsorption des ions métalliques en solution aqueuse, nous avons choisi les conditions opératoires suivantes :

- La concentration de cation métallique ( $Zn^{2+}$ ) est de 50  $mg \cdot l^{-1}$  .

- Le volume de la solution aqueuse est de 100 ml.
- La température est fixée à 298 K.
- La masse de l'adsorbant (argile) est fixée à 0.2 g.
- La vitesse d'agitation est de 150 tours/min.
- La durée de contact est de 120 min
- PH de la solution 5

Après adsorption, la phase solide et la phase liquide sont séparées par filtration. Le Zinc restant en équilibre est analysé par spectrométrie d'absorption atomique.

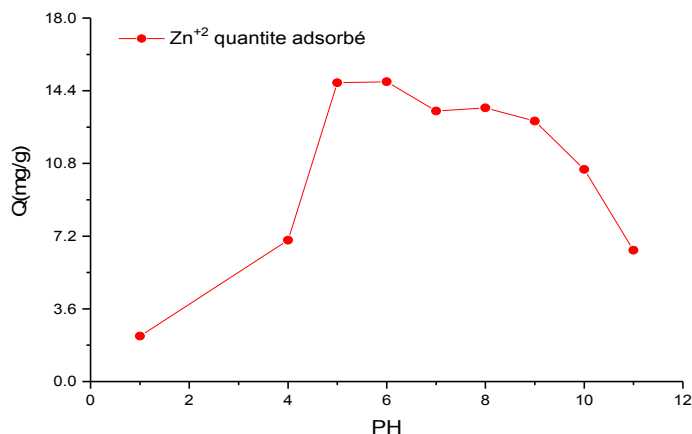
Nous pouvons distinguer deux étapes au cours de la cinétique d'adsorption du zinc (**Figure IV.1**). Au cours de la première étape, une augmentation rapide jusqu'à environ  $15 \text{ mg.g}^{-1}$ , ceci s'explique par une fixation rapide des ions de zinc sur la surface de l'argile, La deuxième étape de la cinétique montre une augmentation plus lente du rendement d'élimination jusqu'au temps d'équilibre 90 min. Ce phénomène peut être expliqué en première étape par l'existence des sites d'adsorption facilement accessibles, suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.



**Figure IV.1 : Influence du temps de contact sur l'adsorption du Zinc**

### **I.B.3 influence du pH sur la capacité de fixation de l'argile :**

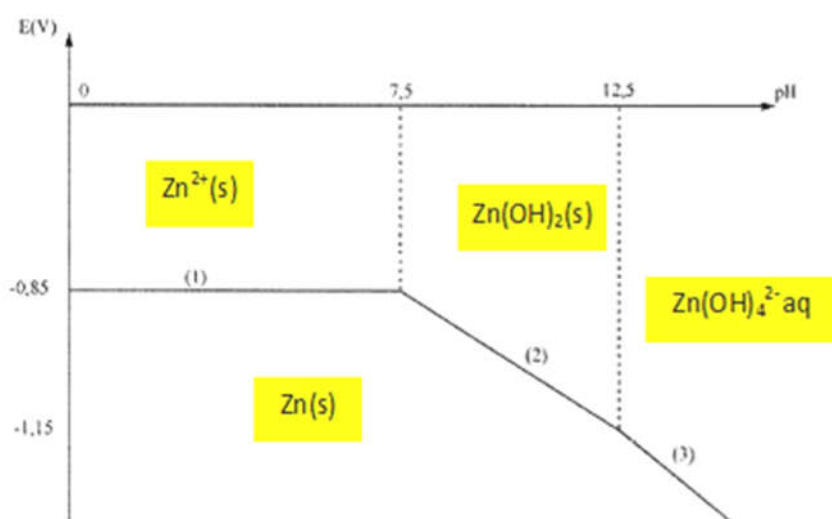
L'effet de pH initial sur l'efficacité d'élimination du Zn (II) a été examiné sur une gamme de pH de 1 à 11 nous avons introduisant 0,2g d'argile dans 100 ml de la solution métallique du  $\text{Zn}^{+2}$   $50 \text{ mg/L}^{-1}$ . Le mélange est agité à 150 tr/min. et le pH a été ajusté par ajout d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  et de la soude  $\text{NaOH}$ . Au temps d'équilibre. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante.



**Figure IV.2 : Effet du pH sur l'adsorption du Zinc  $Zn^{2+}$  sur l'argile**

Cette courbe montre que l'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  est influencée de manière importante par le pH initial de la solution aqueuse. L'analyse de ces résultats montre que la quantité adsorbée de  $Zn^{2+}$  sur l'argile augmente avec l'augmentation du pH. Quand le pH varie entre 1 et 7 la quantité de  $Zn^{2+}$  adsorbée varie de l'ordre de 2 à 14  $mg.g^{-1}$ .

A pH très acide, la quantité de  $Zn^{2+}$  adsorbée est faible. On remarque que l'adsorption du Zinc sur l'argile est de 2 ( $mg.g^{-1}$ ) à pH égal à 1, suivi d'une augmentation légère de 5  $mg.g^{-1}$  à un pH égal à 4. Au-delà d'une valeur de pH = 5, l'adsorption est maximale et reste presque constante jusqu'à une valeur de pH proche de 8 (14  $mg.g^{-1}$ ). Ensuite la quantité de  $Zn^{2+}$  adsorbée diminue à 5  $mg.g^{-1}$  pour une valeur de pH égale à 11. Ceci est dû à la précipitation du Zinc sous forme d'hydroxyde  $Zn(OH)_2$  (Figure IV.3).

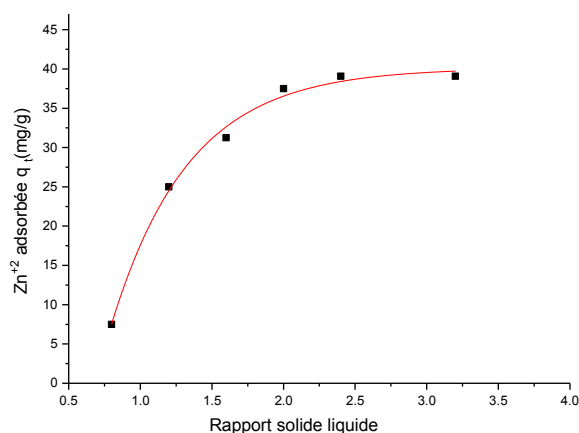


**Figure IV.3 : Diagramme potentiel-PH du Zinc.**

Durant le reste de l'étude de l'influence des autres paramètres nous utilisons le pH égale à 7. Les valeurs de rendement d'adsorption obtenue en fonction du pH correspondent aux valeurs de la littérature

#### I.B.4 Effet du Rapport (Solide/Liquide)

Dans le but d'étudier l'influence de la masse d'argile sur la réaction d'adsorption, nous avons fait varier, à température ambiante, la quantité d'argile de 0,1 à 0.4 g en maintenant fixe le volume et la concentration de la solution du Zinc ( $V = 125 \text{ mL}$  et  $C_0 = 150 \text{ mg.L}^{-1}$ ) à pH 7. Les résultats de cette étude sont illustrés dans la figure suivante qui présente la variation du taux d'adsorption en pourcentage et de la capacité d'adsorption ( $q_e$ ) en fonction de la masse



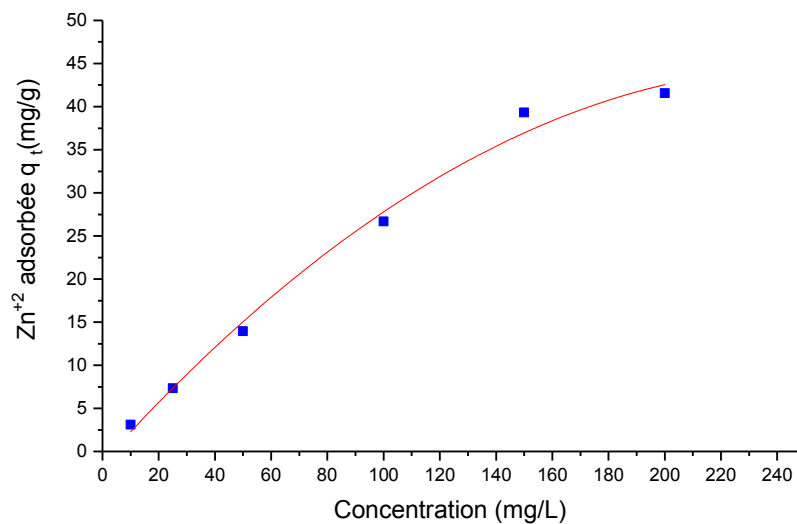
**Figure IV.4 : Effet du rapport solide liquide sur l'adsorption des ions Zn<sup>2+</sup>.**

Cette courbe montre que la quantité du Zn<sup>2+</sup> adsorbée à l'équilibre est d'autant plus importante que la quantité de l'adsorbant est élevée. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée soit grande, ce qui favorise l'adsorption d'importante quantité de Zn<sup>2+</sup>. Par ailleurs, on note une augmentation rapide de la quantité de Zn<sup>2+</sup> adsorbée de 17 à 35 mg.g<sup>-1</sup> lorsque le rapport solide liquide augmente de 0,8 à 1,8. Ensuite il y a une augmentation légère jusqu'à 43 mg.g<sup>-1</sup> pour un rapport solide liquide égale à 3,2.

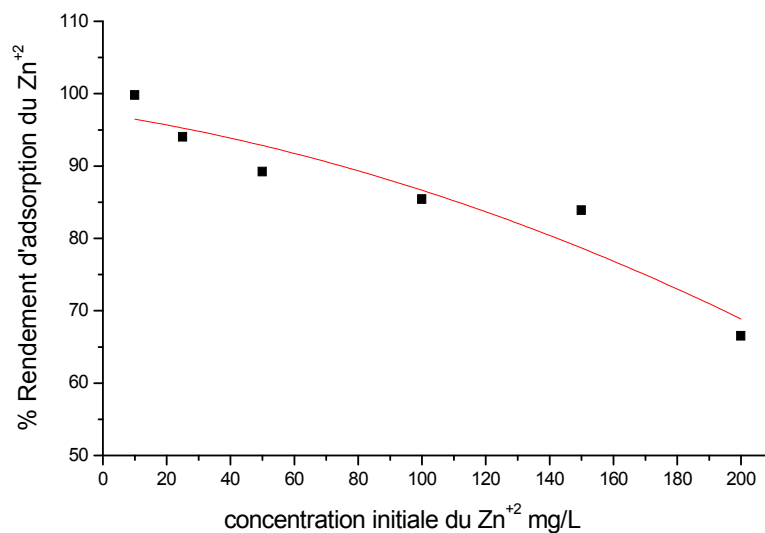
#### I.B.5 Influence De La Concentration Initiale

Pour atteindre les valeurs maximales de capacité d'adsorption du Zinc et qui représentent la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en Zn<sup>2+</sup>. En prenant en considération une gamme de concentrations 10mg/l a 200 mg/l à la température ambiante avec un rapport solide liquide égale 3 les résultats sont illustrés par la **Figure IV.5**.

Nous remarquons que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de  $Zn^{2+}$ . Cette quantité adsorbée subit une augmentation de 5 à 40  $mg.g^{-1}$  lorsque la concentration augmente de 10  $mg.L^{-1}$  à 150  $mg.L^{-1}$ . Par contre, le rendement d'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  diminue avec l'augmentation de la concentration comme le montre la **Figure IV.6**.



**Figure IV.5 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du  $Zn^{2+}$  par l'argile.**



**Figure IV.6 : Rendement d'adsorption du  $Zn^{2+}$  par l'argile en fonction de la concentration initiale**

## II. ETUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU ZINC SUR L'ARGILE

Pour étudier l'équilibre des isothermes d'adsorption du Zinc sur l'argile, nous avons appliqué les modèles à savoir :

- **Modèles à deux paramètres** : Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), ,
- **Modèles à trois paramètres** : Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, Fritz–Schlunder III,
- **Modèle à quatre paramètres** : Fritz– Schlunder IV

qui sont les plus utilisés dans la description de fixation de différents métaux. La détermination des paramètres de ces isothermes a été réalisée pour les régressions linéaire et non-linéaire

### - II.1 FONCTIONS D'ERREUR

Pour chercher la meilleure isotherme d'adsorption représentant les données expérimentales d'adsorption de Zinc(II) par l'argile, Plusieurs fonctions d'erreur les plus connues ont été utilisées dans le présent travail, on peut citer : le coefficient de détermination  $R^2$ , la somme des erreurs au carré (SSE),

FONCTION	FORMULE
Le coefficient de détermination $R^2$	$R^2 = \frac{\sum (q_{e,exp} - \overline{q_{e,cai}})_i^2}{\sum ((q_{e,exp} - \overline{q_{e,cai}})_i^2 + (q_{e,exp} - q_{e,cai})^2)}$
La somme des erreurs au carré SSE :	$SSE = \sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cai})_i^2$

### II.2 MODELES A DEUX PARAMETRES

Dans cette étude, tous les paramètres du modèle Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich (D-R) ...ont été analysé par la régression linéaire et non linéaire en utilisant des outils d'ajustement de courbe **OriginLab (version 2017)** et le **compléments solveur de Microsoft Excel (version 2016)** ou **MATLAB 2009 Version b** la validité des modèles cinétiques et d'équilibre a été vérifiée par l'estimation des fonctions d'erreur.

Afin de vérifier la validité des modèles appliqués, il est indispensable de recalculer les quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) en fonction des concentrations à l'équilibre ( $C_e$ ) à partir des valeurs des paramètres obtenus par les deux formes puis quantifier les erreurs.

### II.2.1 modèle de Langmuir.

C'est un modèle simple très répandu basé sur des hypothèses réactionnelles. Il suppose que l'élimination des espèces est réalisée par adsorption monocouche sur une surface homogène. Pour ce modèle tous les sites sont supposés identiques, ne pouvant retenir chacun qu'une seule molécule. Ce modèle suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et l'énergie de liaison reste constante [15]. L'équation de ce modèle est représentée sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

- $q_m$  est la capacité théorique d'adsorbat adsorbée (mg.g<sup>-1</sup>)
- $K_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption (L.g<sup>-1</sup>) liée à l'énergie d'adsorption.

L'équation de Langmuir peut être linéarisée en quatre types différents rassemblés dans le tableau suivant :

	Formule linéaire	Tracé
<b>Type I</b>	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L}$	Ce/qe vs Ce
<b>Type II</b>	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m}$	1/qe vs 1/Ce
<b>Type III</b>	$q_e = q_m - \left( \frac{1}{K_L} \right) \frac{q_e}{C_e}$	qe vs qe/ce
<b>Type V</b>	$\frac{q_e}{C_e} = K_L q_m - K_L q_e$	qe/ce vs qe

**Tableau IV.1 les formules linéaire de l'équation de Langmuir**

- $C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).
- $q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).
- $q_m$  : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).
- $K_L$  : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

La représentation graphique de  $C_e / q_e$  en fonction de  $C_e$  et  $q_e$  en fonction de  $C_e$  est illustrée par les **Figures IV.7**, et **IV.8** L'exploitation de cette figures permet l'obtention des constantes de Langmuir  $Q_0$  et  $b$

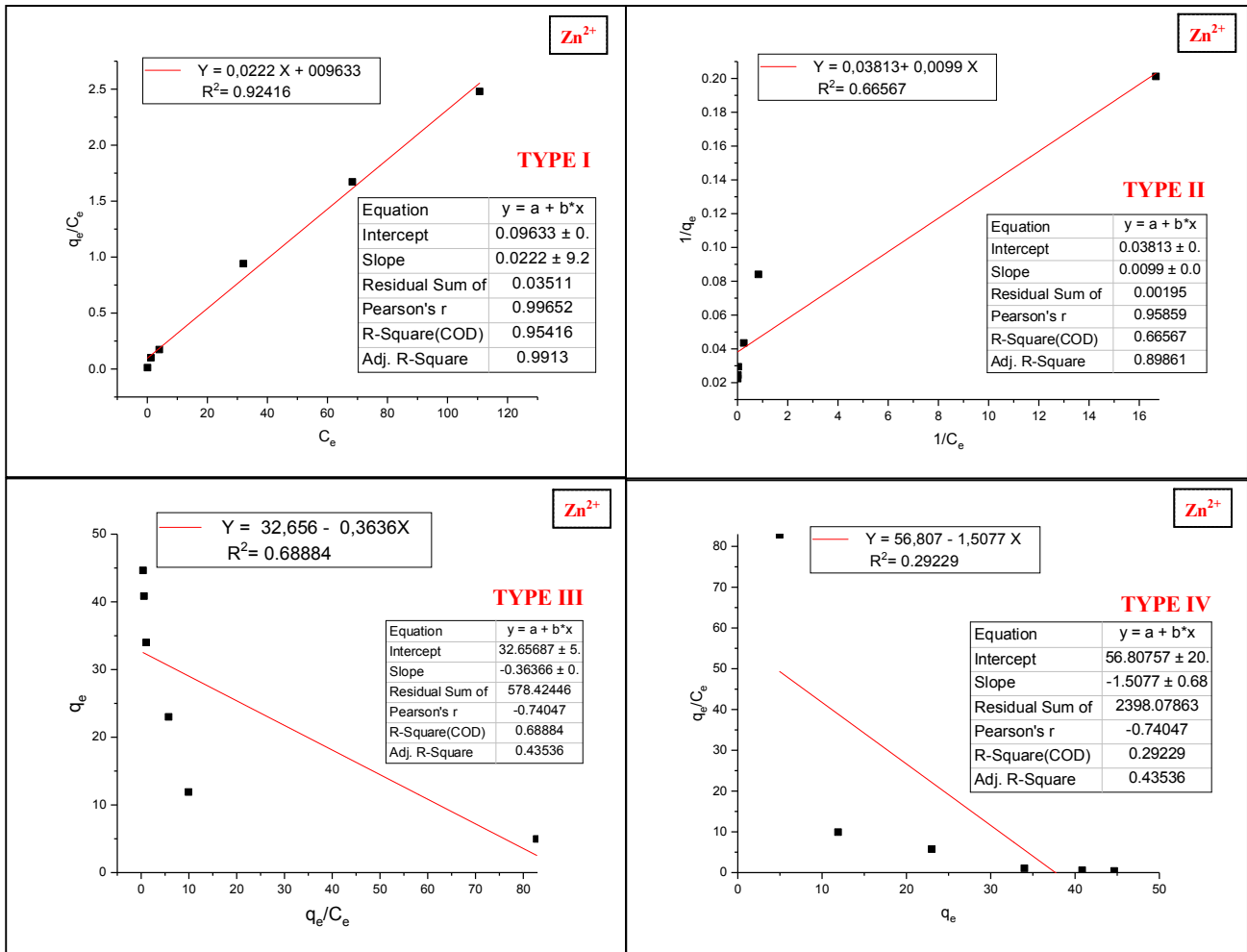


Figure IV.7 : L'isotherme d'adsorption du  $Zn^{+2}$  selon le modèle de Langmuir linéaire

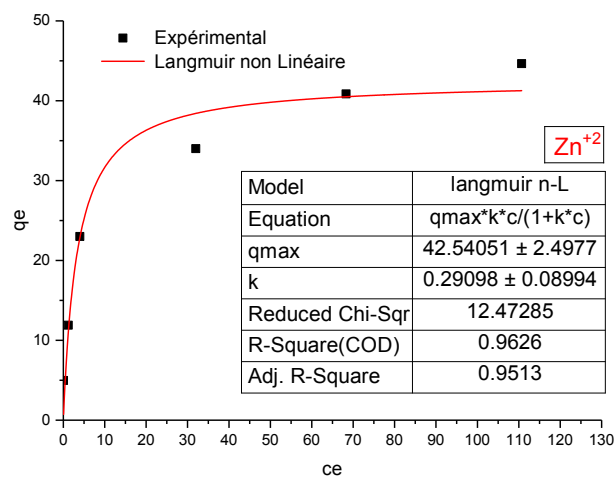


Figure IV.8 : L'isotherme d'adsorption de  $Zn^{+2}$  selon le modèle de Langmuir non linéaire

Les valeurs des constantes de Langmuir  $Q_m$  et  $K_L$  par la méthode linéaire et non linéaire sont regroupées dans le **Tableau IV.02**

Afin de chercher l'isotherme adéquate, traitée par la méthode linéaire et non linéaire, pour décrire le système d'adsorption de Zn(II), nous avons appliqué pour chaque isotherme les fonctions d'erreur sur les valeurs de  $q_e$  expérimentales et calculées. Les résultats obtenus pour le modèle Langmuir sont donnés dans le tableau suivant. (**Tableau IV.02**)

		Paramètres		Valeurs de différentes fonctions	
		$Q_m$	$K_L$	SSE	$R^2$
linéaire	Type I	45,04	0,230	61,54	<b>0,95416</b>
	Type II	26,22	3,852	718,1	0,66567
	Type III	32,65	0,363	578,4	0,68884
	Type IV	37,67	1,507	2,6410 <sup>8</sup>	0,29229
<b>Non linéaire</b>		<b>42.54</b>	<b>0.290</b>	<b>49,89</b>	<b>0,96260</b>

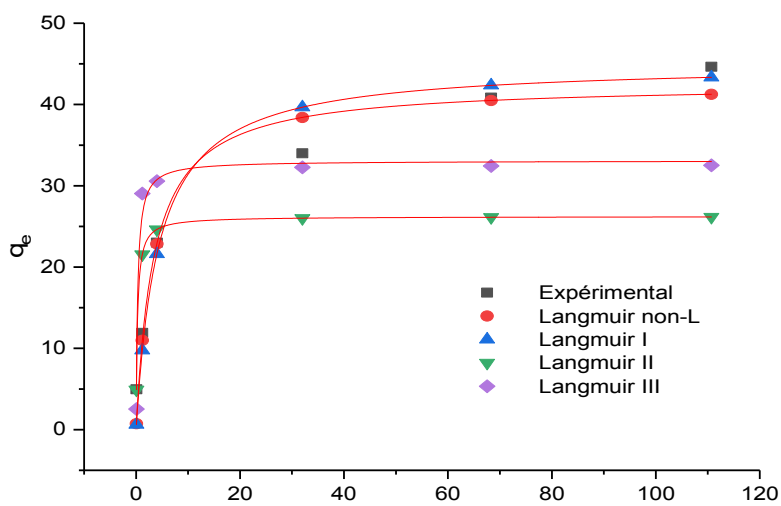
**Tableau IV.02 Valeurs des paramètres des isothermes et des fonctions d'erreur - Modèle de Langmuir**

L'analyse des résultats des différentes fonctions d'erreur montre que le modèle de Langmuir forme non linéaire présente le plus grand coefficient de détermination  $R^2 = 0.96260$ , et les plus faibles valeurs des fonctions d'erreur.

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir avec ses deux formes linéaires et non linéaire, la quantité adsorbée à l'équilibre est recalculée par l'équation de Langmuir en utilisant les paramètres obtenus par la forme linéaire de Langmuir de type I, II, III, IV et non linéaire. On observe bien que les points expérimentaux et les points calculés dans le cas de Langmuir non linéaire, et Langmuir Type I, sont le meilleur accord. **Figure IV.9**

La forme non linéaire de Langmuir représente mieux nos résultats expérimentaux par rapport à la forme linéaire de Langmuir **Type I**

Malgré que, les coefficients de détermination soient très bons ( $R^2 > 0.95$ ), On observe bien que les valeurs des erreurs élevées SSE que ce soit en mode linéaire Langmuir Type I et non linéaire, c'est pour cela que nous avons cherché à optimiser par l'application des autres modèle (**Tableau V.02**).



**Figure IV.9 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du Zn (II) par le model de Langmuir**

**II.2.2 Modèle de Freundlich**

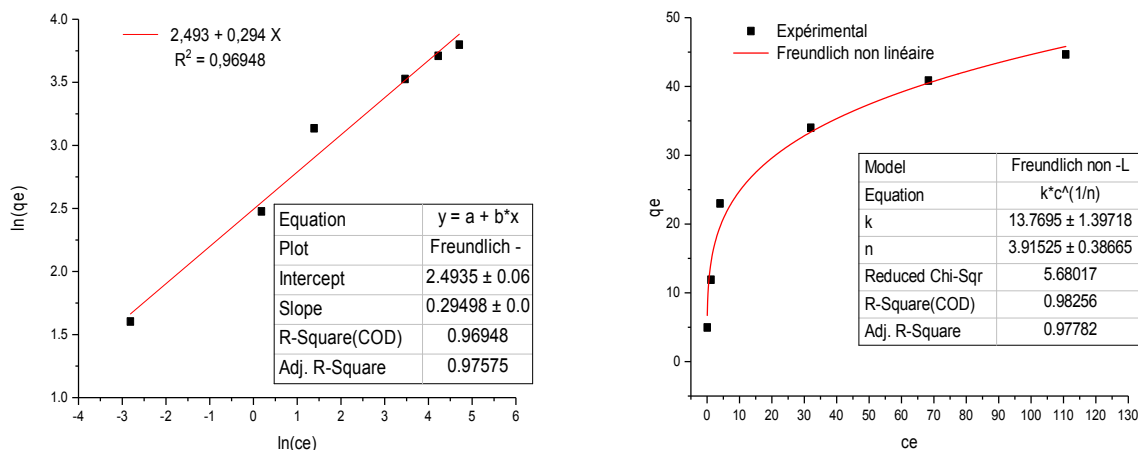
C'est un modèle qui est aussi très utilisé pour décrire l'adsorption des solutés à l'interface liquide–solide. Il décrit l'adsorption hétérogène non-idéale sur une surface multicouche avec des niveaux d'absorption différents [16]. Le modèle est représenté par une équation empirique suivante :

$$q_e = K_F \times C_e^{(1/n)}$$

$K_F$  et  $1/n$ , sont les constantes de Freundlich. Elles se réfèrent respectivement à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption. Selon cette théorie, si  $n > 1$ , alors l'adsorption est favorable. La forme linéaire de l'équation 4.14, pour le traitement des données et l'évaluation des paramètres du modèle, est :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{\ln C_e}{n}$$

Les constantes  $K_F$  et  $1/n$  sont déterminées à partir du tracé linéaire de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ .



**Figure IV.10 : L'isotherme d'adsorption du Zn<sup>+2</sup> selon le modèle de Freundlich**

Le tableau IV.03 regroupe les valeurs des paramètres de Freundlich linéaire et non-linéaire, et des fonctions d'erreur obtenues par l'adsorption de Zn(II) sur l'argile.

		Paramètres		Valeurs de différentes fonctions	
		$K_L$	$n$	SSE	$R^2$
Freundlich	L	12.1	3.39	40,31	0,96944
	N-L	13.78	3.39	22,72	0.9825

**Tableau IV.03 : Valeurs des erreurs et les constantes de Freundlich  $K_f$  et  $n$ .**

Le paramètre  $n$  est lié à l'intensité de l'adsorption et indique que l'adsorption est favorable (l'intensité de l'adsorption élevée) pour toutes les concentrations étudiées si  $1/n < 1$  [57] ou  $0.2 < 1/n < 0.8$  [44]. Comme il est remarqué dans le **Tableau IV.03**, la valeur de  $1/n$  pour tous les adsorbats est inférieur à 1, indiquant une meilleure adsorption avec la formation des liaisons fortes entre l'adsorbant et l'adsorbant

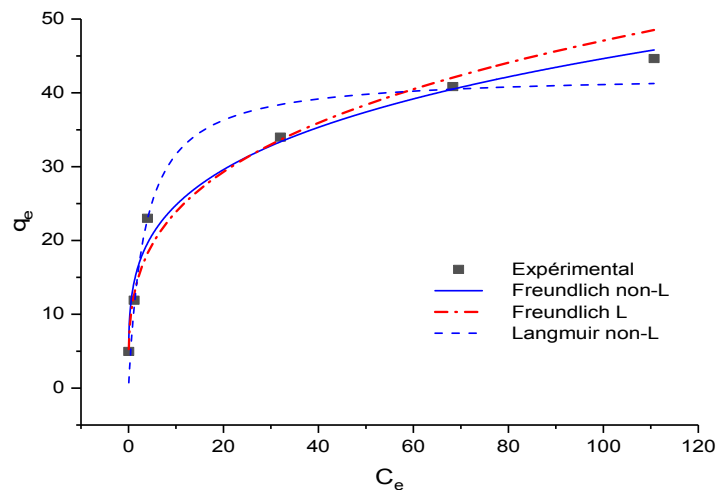
L'analyse des résultats des différentes fonctions d'erreur montre que le modèle de Freundlich non linéaire présente le plus grand coefficient de détermination ( $R^2 = 0.9825$ ) et les plus faibles valeurs des fonctions d'erreur

La comparaison des résultats obtenus par les deux modèle Langmuir et Freundlich montre également que le modèle de Freundlich présente le plus grand coefficient de détermination et les plus faibles valeurs des fonctions d'erreur, Freundlich représente mieux nos résultats expérimentaux par rapport au modèle de Langmuir.

	SSE	$R^2$
Langmuir (n-L)	49,89	0,96260
Freundlich (n-L)	22,72	0.9825

**Tableau IV.04 : La comparaison des résultats obtenus par les deux modèle Langmuir et Freundlich**

Afin de vérifier la validité du modèle de Freundlich, il est indispensable de recalculer les quantités adsorbés  $q_e$  en utilisant les paramètres obtenus par la linéarisation. Les résultats expérimentaux et les isothermes modélisées par l'équation de Freundlich représentés dans la Figure IV.11 sont en bon accord.



**Figure IV.11 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du Zn par le model de Freundlich**

### II.2.3 Modèle de Dubinin-Radushkevich (d-r)

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) est plus général que celui de Langmuir puisqu'il ne se base pas sur l'hypothèse d'une surface homogène et d'un potentiel d'adsorption constant [18]. Sa théorie de remplissage du volume des micropores repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores. L'équation de ce modèle est donnée par l'expression suivante :

$$q_e = q_m \exp(-K_{ads} \varepsilon^2)$$

- $q_m$  est la capacité théorique de saturation ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),
- $K_{ads}$  est une constante liée à l'énergie libre moyenne d'adsorption par mole d'adsorbat ( $\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$ ) et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) donnée par l'expression ci-dessous :

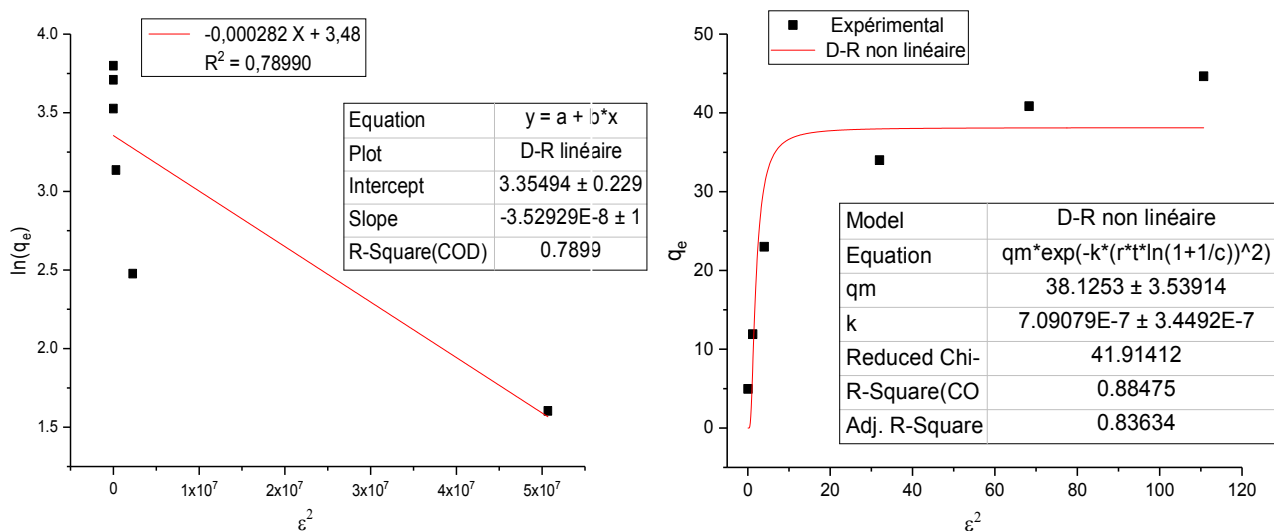
$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right)$$

La linéarisation de cette équation conduit à la relation  $\ln q_e = \ln q_m - K_{ads} \varepsilon^2$

$K_{ads}$  et  $q_m$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite donnant  $\ln(qe)$  en fonction de  $\varepsilon^2$ .

L'énergie libre moyenne d'adsorption est calculée à partir de  $K_{ads}$  en utilisant l'équation suivante :

$$E_{ads} = \frac{1}{\sqrt{-2.k_{ads}}}$$



**Figure IV.12 : L’isotherme d’adsorption du Zn<sup>2+</sup> selon le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R).**

L’application de ce modèle permet aussi la détermination de l’énergie libre moyenne d’adsorption qui est exprimée comme suit suivante

$$E_{ads} = \frac{1}{\sqrt{-2.k_{ads}}}$$

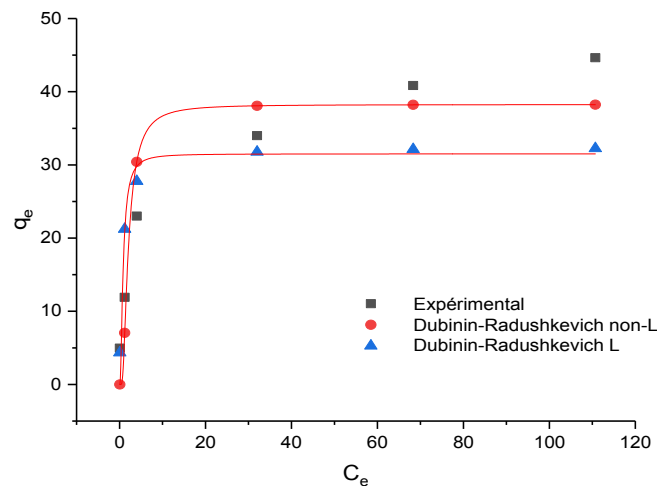
Nous avons trouvé une énergie moyenne d’adsorption de Zn  $E_{ads} = 0.27 \text{ k.J.mol}^{-1}$ . Selon la littérature une valeur d’énergie moyenne d’adsorption inférieure à  $8 \text{ k.J.mol}^{-1}$  indique que la nature d’adsorption est physique. Par contre une valeur d’énergie moyenne d’adsorption comprise entre  $8$  et  $16 \text{ k.J mol}^{-1}$  indique que la nature d’adsorption est chimique.

Le tableau IV.05 regroupe les valeurs des paramètres de Dubinin-Radushkevich (D-R) linéaire et non-linéaire, et des fonctions d’erreur obtenues par l’adsorption de Zn(II) sur l’argile.

		Paramètres		Valeurs de différentes fonctions	
		qm	K <sub>ads</sub>	SSE	R <sup>2</sup>
Dubinin-Radushkevich	L	32,45	-2,82.10 <sup>-4</sup>	344,9	0,78990
	N-L	39.57	7,49.10 <sup>-7</sup>	167,9	<b>0,88475</b>

**Tableau IV.05 : Valeurs des erreurs et les constantes de Dubinin-Radushkevich.**

D’après les valeurs de Tableau IV.05 on voit bien que Les coefficients de détermination R<sup>2</sup> obtenues par le modèle de Dubinin- Radushkevich (D-R) sont inférieure aux celles obtenues par le modèle de Langmuir et Freundlich. Par ailleurs, les valeurs des erreurs sont plus élevées confirmés par la divergence entre les résultats expérimentaux et calculés. On peut conclure que le modèle de Dubinin-Radushkevich représente assez bien nous résultats **Figure IV.13**



**Figure IV.13 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du Zn par le model de Dubinin-Radushkevich**

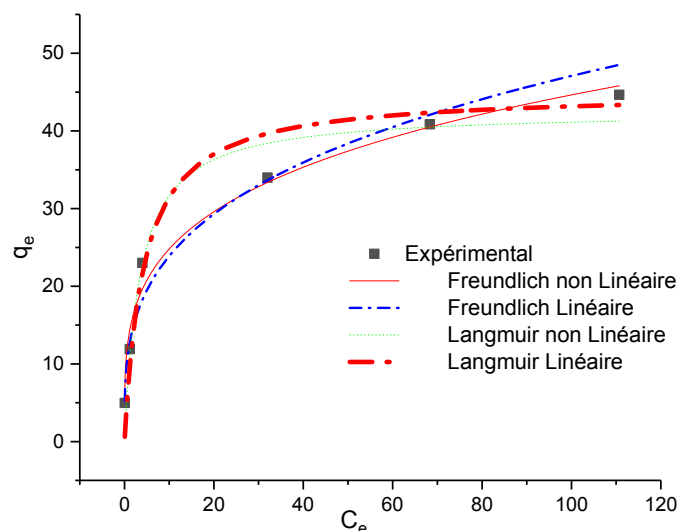
## II.2.6 L'ORDRE DE L'APPLICABILITE DES MODELES

En conclusion, Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par ces modèles (modèles à deux paramètres), on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

Freundlich N-L >> Freundlich L > Langmuir N-L > Langmuir L > Dubinin-Radushkevich N-L > Dubinin-Radushkevich L

		SSE	R <sup>2</sup>
Freundlich	N-L	22,72	0,9825
Freundlich	L	40,31	0,96944
Langmuir	N-L	49,89	0,96260
Langmuir	L	61,54	0,95416
Dubinin-Radushkevich	N-L	167,9	0,88475
Dubinin-Radushkevich	L	344,9	0,78990

Les résultats obtenus montrent bien que les résultats modélisés par l'équation de Freundlich mode non linéaire est le plus adéquate



**Figure IV.14 : Applicabilité et Comparaison des modèles testés avec les données expérimentales du Zn**

D'après ces résultats on observe bien que malgré les modèles non linéaires de Langmuir et Freundlich sont les plus adéquats les valeurs des fonctions d'erreurs sont relativement importantes, l'optimisation des erreurs peut se faire par l'application d'autres modèles à plusieurs paramètres

### II.3 MODELES A TROIS PARAMETRES

La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich. Les modèles à trois paramètres ont été développés pour améliorer la simulation des isothermes d'adsorption par rapport aux modèles à deux paramètres. Pour déterminer les valeurs des paramètres des modèles, il est indispensable d'utiliser un programme informatique, dans notre étude, on a utilisé le logiciel Solveur 'Ms Excel' ou Matlab.

#### II.3.1 Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich–Peterson (R-P) est un modèle hybride combinant à la fois les éléments des équations des isothermes de Freundlich et de Langmuir [19]. C'est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est applicable sur une large gamme de concentration [20,21]. Il intègre trois paramètres dans une équation empirique, pour représenter l'équilibre d'adsorption. Il peut être appliqué aussi bien à des systèmes homogènes qu'hétérogènes. L'isotherme de Redlich–Peterson est donnée par l'équation :

$$q_e = \frac{K_r \times C_e}{1 + A_r \times C_e^\alpha} \quad 0 < \alpha < 1$$

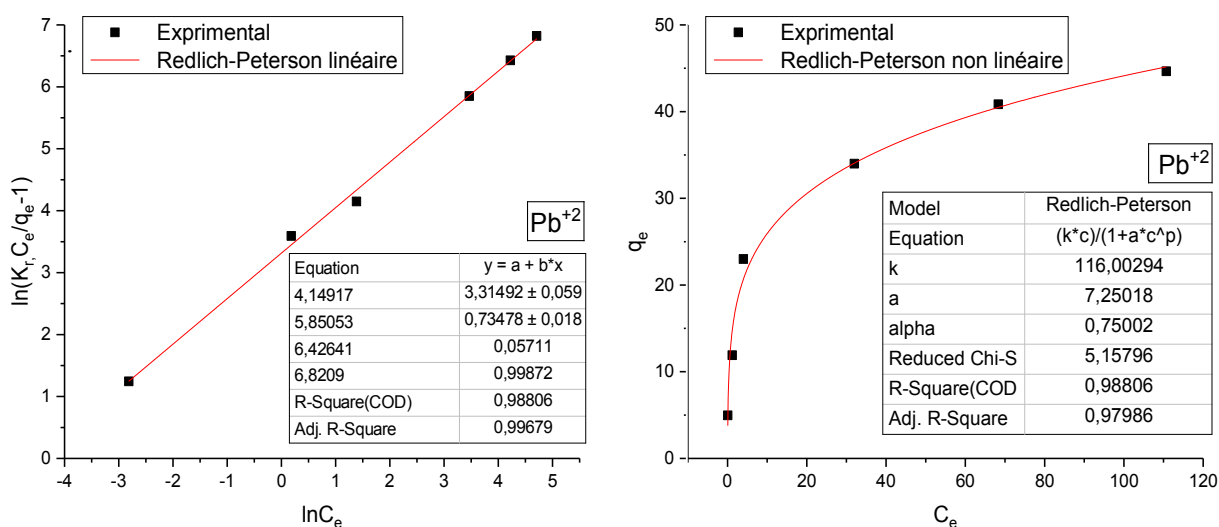
$\alpha$ ,  $K_R$ ,  $A_R$  et  $\alpha$  sont les constantes d'équilibre de l'équation de Redlich–Peterson.

Ce modèle s’approche du modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de l’équation de Langmuir pour les faibles concentrations [21,22].

L’équation de Redlich– Peterson peut être linéarisée en par l’équation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_r} + \frac{A_r}{K_r} C_e^\alpha$$

Toutefois, il n’est pas possible d’obtenir les constantes de Redlich–Petersen en portant  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e^\alpha$  car il y a trois inconnues  $K_R$ ,  $A_R$  et  $\alpha$ . Par conséquent, une procédure de résolution non-linéaire s’impose pour minimiser l’écart entre les valeurs expérimentales et calculées et obtenir les trois paramètres du modèle



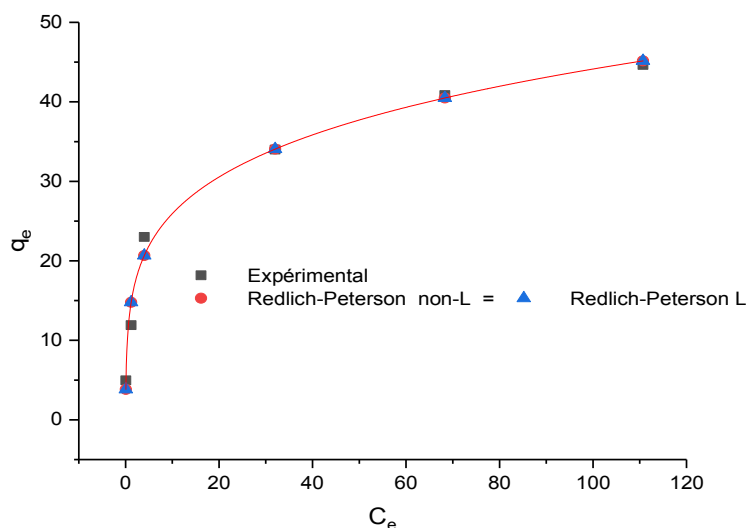
**Figure IV.15 : L’isotherme d’adsorption du Zn<sup>+2</sup> selon le modèle de Redlich-Peterson**

Le tableau IV.06 regroupe les valeurs des paramètres des isothermes de Redlich et Peterson, traitées par la méthode linéaire et non-linéaire, et des fonctions d’erreur obtenues pour l’adsorption de Zn(II) par l’argile.

		Paramètres			Valeurs de différentes fonctions	
		$\alpha$	$A_r$	$K_r$	SSE	$R^2$
<b>Redlich Peterson</b>	L	0,75	7,25	115,6	15,47	<b>0,9880</b>
	N-L	0,75	7,25	115,6	15,47	<b>0,9880</b>

**Tableau IV.06: Valeurs des erreurs et les constantes de Redlich-Peterson**

On remarque qu’en mode linéaire et non linéaire les valeurs des erreurs sont faibles indiquent un bon accord avec les résultats expérimentaux. Ce modèle représente bien les résultats expérimentaux



**Figure IV.16 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du Zn+2 par le modèle de Redlich-Peterson**

### II.3.2 Modèle de Langmuir Freundlich

Le modèle de Langmuir-Freundlich est essentiellement l'isotherme de Freundlich avec des propriétés asymptotiques différentes, il s'approche à un maximum d'adsorption à des concentrations très élevées en adsorbats [63]. Une équation mathématiquement équivalente à l'équation de Langmuir-Freundlich peut être aussi obtenue en supposant que la surface des particules de l'adsorbant est homogène, et que l'adsorption est due aux interactions adsorbants-adsorbats. La relation suivante représente ce modèle [29, 49, 65, 67] :

$$q_e = \frac{q_m \times (K_{LF} \times C_e)^\beta}{1 + (K_{LF} \times C_e)^\beta}$$

Pour des interactions positives il faut que ( $\beta > 1$ ), le modèle de Langmuir-Freundlich est équivalent à l'équation de Hill [65].

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg.l<sup>-1</sup>)       $q_m$  : capacité maximale d'adsorption (mg.g<sup>-1</sup>)

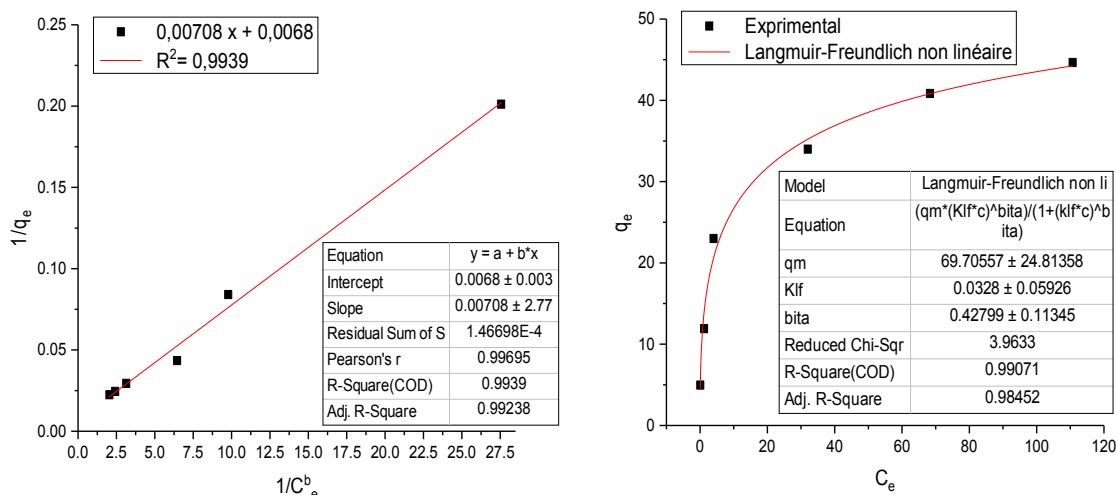
$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>)       $\beta$  : paramètre de l'hétérogénéité

$K_{LF}$  : constante d'équilibre de l'équation de Langmuir-Freundlich (l <sup>$\beta$</sup> .mg<sup>- $\beta$</sup> ).

Le tableau IV.07 regroupe les valeurs des paramètres des isothermes de Langmuir-Freundlich, traitées par la méthode linéaire et non-linéaire, et des fonctions d'erreur obtenues pour l'adsorption de Zn(II) par l'argile.

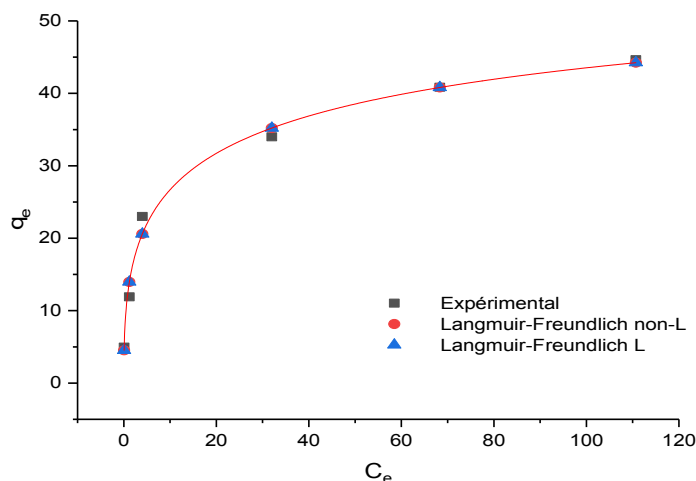
		Paramètres			Valeurs de différentes fonctions	
		qm	K <sub>Lf</sub>	$\beta$	SSE	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir-Freundlich</b>	L	69,68	0,03	0,42	11,89	0,99
	N-L	69,68	0,03	0,42	11,89	0,99

**Tableau IV.07: Valeurs des erreurs et les constantes de Langmuir-Freundlich**



**Figure IV.17 : L'isotherme d'adsorption du Zn+2 selon le modèle de Langmuir-Freundlich**

Les valeurs des erreurs sont très faibles, donc ce modèle s'adapte bien aux résultats expérimentaux



**Figure IV.18 : : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du Zn+2 par le modèle de Langmuir-Freundlich**

### II.3.3 MODELE DE SIPS

Le modèle de Sips pour de faibles concentrations est réduit au modèle de Freundlich. A de fortes concentrations, le modèle de Sips prédit la capacité d'adsorption en monocouche, qui est une spécificité de l'isotherme de Langmuir.  $q_e = \frac{q_m \times K_s \times C_e^\beta}{1 + K_s \times C_e^\beta}$

Aussi, pour  $\beta = 1$ , l'équation de Sips est réduite au modèle de Langmuir. Le modèle de Sips est exprimé par l'équation suivante [44,68]

Ce : concentration à l'équilibre (mg.L-1)

qe : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.L-1)

qm : capacité maximale d'adsorption (mg.g-1)

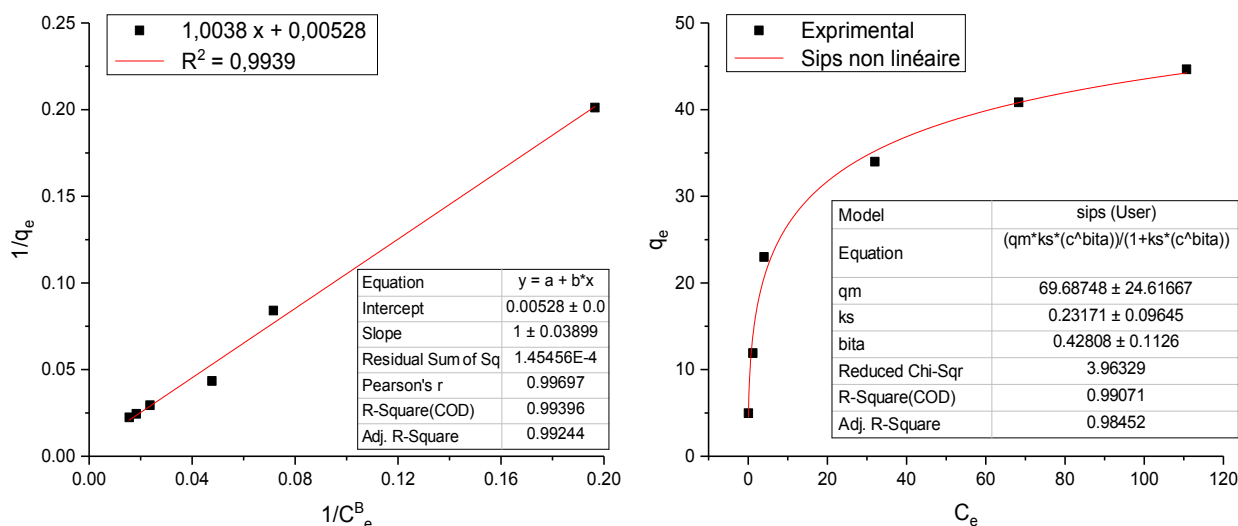
$\beta$  : paramètre de l'équation de Sips

KS : constante d'équilibre d'adsorption ( $l\beta$ .mg- $\beta$ )

Le tableau IV.08 regroupe les valeurs des paramètres des isothermes de Sips traitées par la méthode linéaire et non-linéaire, et des fonctions d'erreur obtenues pour l'adsorption de Zn(II)

		paramètres			Valeurs de différentes fonctions	
		qm	KLf	$\beta$	SSE	R2
Sips	L	69,6	0,23	0,42	11,89	<b>0,99</b>
	N-L	69,6	0,23	0,42	11,89	<b>0,99</b>

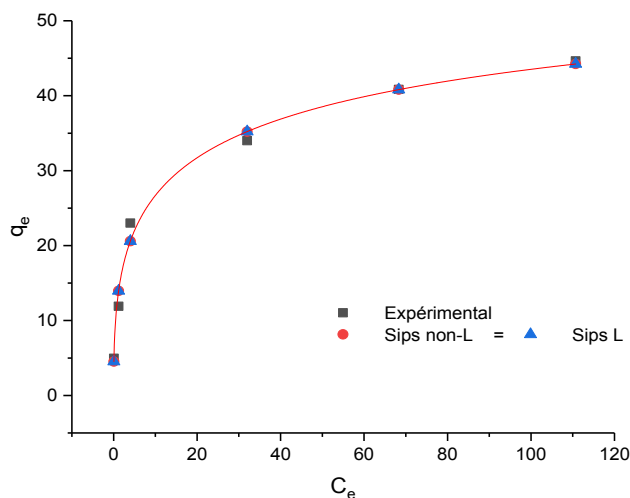
**Tableau IV.08: Valeurs des erreurs et les constantes de Sips**



**Figure IV.19 : L'isotherme d'adsorption du Zn<sup>+2</sup> selon le modèle de Sips**

Les résultats expérimentaux sont bien adaptés au modèle de Sips vu les faibles valeurs des erreurs (Tableau IV.08). Les capacités d'adsorptions maximales obtenues par ce modèle (forme linéaire et non linéaire) sont égales à celles obtenues par le modèle de Langmuir-Freundlich. Le constante d'équilibre d'adsorption KS et Le paramètre de l'hétérogénéité  $\beta$  est du même ordre de grandeur pour les deux modèles (Langmuir- Freundlich et Sips).

La raison de l'égalité des valeurs est le choix des valeurs initial de solveur en minimisant la somme des carrés des différences entre les résultats expérimentaux et calculés. Les résultats obtenues sont similaires à ceux de BEKKOUCHE sur l'adsorption du Phénol [26]



**Figure IV.20 : Modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du Zn par le model de sips**

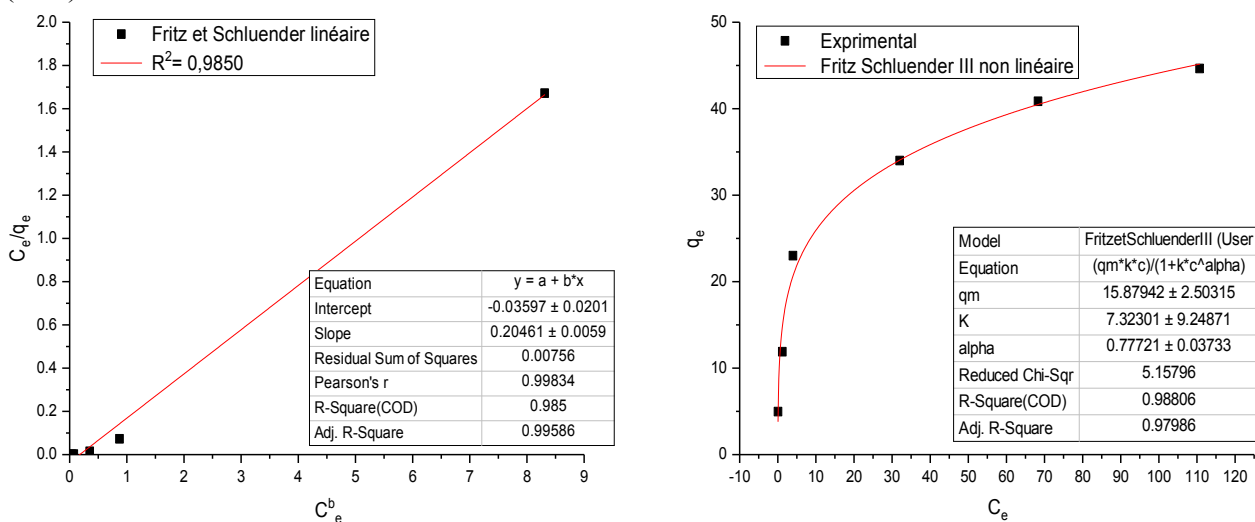
**II.3.5 MODELE DE FRITZ ET SCHLUENDER III**

Le modèle de Fritz et Schluender est représenté par l'équation suivante [44]:  $q_e = \frac{q_m \times K_F \times C_e}{1 + K_F \times C_e^\alpha}$

1.  $C_e$  : concentration à l'équilibre ( $mg.l^{-1}$ ).
2.  $q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre ( $mg.l^{-1}$ ).
3.  $q_m$  : capacité maximale d'adsorption ( $mg.l^{-1}$ ).
4.  $\alpha$  : paramètre de l'équation de Fritz et Schluender.
5.  $K_F$  : constante d'équilibre d'adsorption ( $(L.mg^{-1})$ ).

Les valeurs des paramètres du modèle de Fritz et Schluender sont regroupées dans le tableau

(1.17).



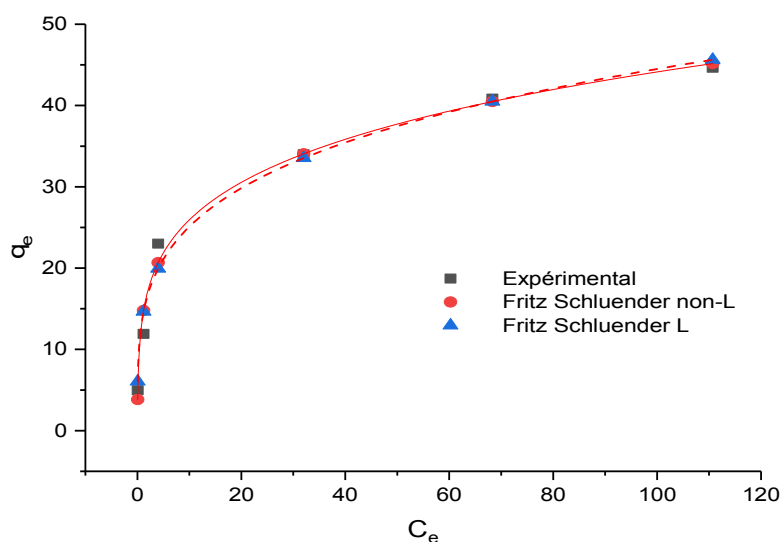
**Figure IV.21 : L'isotherme d'adsorption du Zn<sup>2+</sup> selon le modèle de Fritz Schluender III**

Le tableau IV.09 regroupe les valeurs des paramètres des isothermes de **Fritz Schluender III**, traitées par la méthode linéaire et non-linéaire, et des fonctions d'erreur

		Paramètres			Valeurs de différentes fonctions	
		qm	kfs	bita	SSE	R <sup>2</sup>
Fritz Schluender	L	14,25	47,7	0,75	19,40	0,98
	N-L	15,88	7,31	0,77	15,47	<b>0,98</b>

**Tableau IV.09: Valeurs des erreurs et les constantes de Fritz Schluender III,**

Les résultats expérimentaux sont bien adaptés au modèle de Fritz Schluender III, vue les valeurs très faibles des erreurs (Tableau IV.09:). Les capacités d'adsorptions maximales obtenues par ce modèle (forme linéaire et non linéaire) sont inférieure à celles obtenues par le modèle de Langmuir-Freundlich



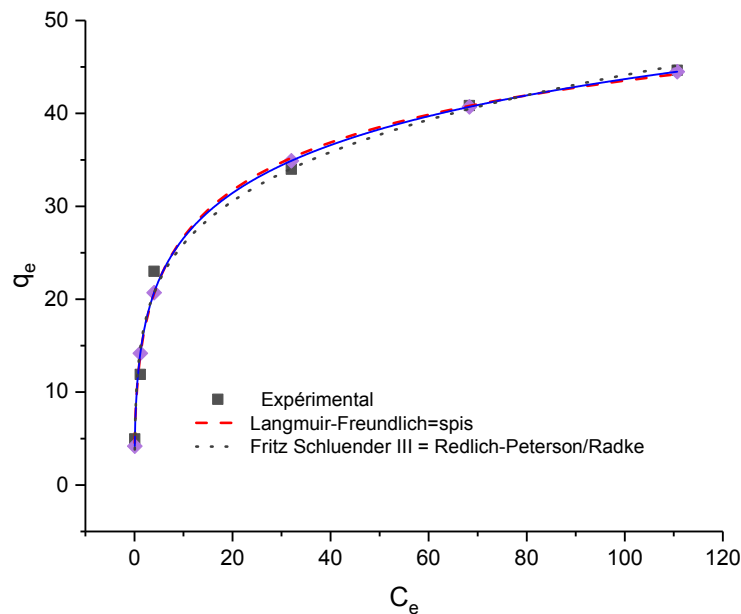
**Figure IV.22 : modélisation des équilibres d'adsorption isothermes du Zn<sup>2+</sup> par le model de Fritz Schluender III**

### II.3.7 L'ORDRE DE L'APPLICABILITE DES MODELES

En conclusion, Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par ces modèles (modèles à trois paramètres), on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

		SSE	R <sup>2</sup>
Langmuir-Freundlich	N-L	11,89	0,99
Langmuir-Freundlich	L	11,89	0,99
Sips	N-L	11,89	0,99
Sips	L	11,89	0,99
Fritz Schluender III	N-L	15,47	0,98
Redlich Peterson	L	15,47	0,98
Redlich Peterson	N-L	15,47	0,98
Fritz Schluender III	L	19,40	0,98

Langmuir-Freundlich (L et N-L) = Sips (L et N-L) > Fritz Schluender III (N-L) = Redlich-Peterson (L et N-L) > Fritz Schluender III (L)



**Figure IV.23 L'ordre de l'applicabilité des modèles a trois paramètres sur l'adsorption du Zn**

## II.4 MODELES A QUATRE PARAMETRES

### II.4.1 MODELE DE FRITZ ET SCHLUENDER IV

C'est une équation à quatre paramètres de type Langmuir-Freundlich, développée empiriquement par Fritz et Schluender, représentée par la relation suivante [49] :

$$q_e = \frac{A \times C_e^\alpha}{1 + B \times C_e^\beta} \quad A, B, \alpha \text{ et } \beta : \text{paramètres de l'équation de Fritz et Schluender IV} \quad \alpha \text{ et } \beta \leq 1$$

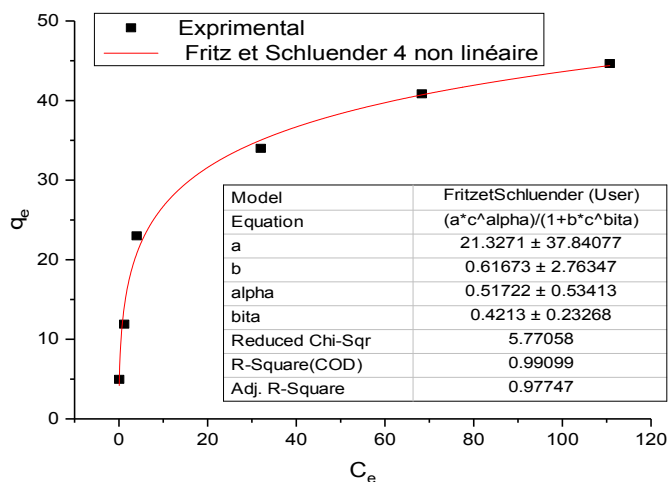
Lorsque le taux de recouvrement est élevé, l'équation peut être ramenée à l'équation de Freundlich sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{A}{B} \times C^{\alpha-\beta}$$

Dans ce cas  $A/B$  et  $(\alpha - \beta)$  respectivement représente les paramètres  $K_F$  et  $1/n$  de l'équation de Freundlich.

- Si  $\alpha$  et  $\beta$  sont égaux à 1, l'équation de Fritz et Schluender est réduite au modèle de Langmuir avec :  $(A = b \cdot q_m)$  et  $(B = b)$ .

La Figure IV.24 représente les isothermes d'adsorptions expérimentales et calculées.



**Figure IV.24 : L'isotherme d'adsorption du Zn e selon le modèle de Schluender IV**

Le tableau IV.10 regroupe les valeurs des paramètres des isothermes de **Fritz et Schluender IV**, traitées par la méthode linéaire et non-linéaire, et des fonctions d'erreur

	paramètres				Valeurs de différentes fonctions	
	A	B	$\alpha$	$\beta$	SSE	R <sup>2</sup>
<b>Fritz et Schluender IV</b>	21,21	0,61	0,51	0.42	11,5	0,99107

**Tableau IV.10: Valeurs des erreurs et les constantes de Fritz et Schluender IV.**

Ce modèle est en bon accord avec les isothermes d'adsorption expérimentales en considération des valeurs des erreurs très faibles observées (Tableau IV.10) confirmé par une bonne correspondance entre les points expérimentaux et calculés (Figure IV.24).

En conclusion, le modèle à quatre paramètres testé s'applique bien aux résultats expérimentaux mieux que les modèles à deux et trois paramètres. Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par ces modèles

Toutefois, quand on examine dans le détail des données calculées par ces modèles (modèles à deux, à trois, et à quatre paramètres) on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

- Fritz et Schluender IV 4 paramètres > Langmuir-Freundlich 3 paramètres > Langmuir (N-L) 2 paramètres

Enfin, ces résultats montrent clairement que l'utilisation des modèles des isothermes d'équilibre d'adsorption en régression non linéaire ajustent mieux les données expérimentales que ceux en régression linéaires.

Nous avons aussi montré que l'utilisation des modèles des isothermes d'équilibre à paramètres supérieurs à 2 sont en général les plus adaptés et donnent les meilleurs ajustements des données expérimentales.

- [1] I. Langmuir, the constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids,” the Journal of the American Chemical Society, vol. 38, no. 2, pp. 2221–2295, 1916.
- [2] M.H. El-Naas, M.A. Alhaija, S. Al-Zuhair, Evaluation of an activated carbon packed bed for the adsorption of phenols from petroleum refinery wastewater, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2017) 1–10.
- [3] D Haddad, A Mellah, D Nibou, S Khemaissia, Promosing enhancement in the removal of uranium ions by surface-modified activated carbons: kinetic and equilibrium studies, *J. Env. Eng.* 144 (5): 04018027, 2018
- [4] Dogan Karadag , Yunus Koc , Mustafa Turan , Mustafa Ozturk A comparative study of linear and non-linear regression analysis for ammonium exchange by clinoptilolite zeolite
- [5] Nibou D., Amokrane S., Lebaili N., Use of NaX porous materials in the recovery of iron ions, *Desalination* 250 (1), 459-462 (2010).
- [6] M.I. Temkin, V. Pyzhev, Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Physicochim. URSS* 12 (1940) 327e356.
- [7] Elovich. S. Y. and Larionov. O. G, Translated from *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, 2, 209 (1962).
- [8] Fozia Batool ,1 Jamshed Akbar,1 Shahid Iqbal,1 Sobia Noreen ,1 and Syed Nasir Abbas Bukhari , Study of Isothermal, Kinetic, and Thermodynamic Parameters for Adsorption of Cadmium: An Overview of Linear and Nonlinear Approach and Error Analysis, Jul 2018
- [9] Toth J., Calculation of the BET-Compatible Surface Area from Any Type I Isotherms Measured Above the Critical Temperature, *J. Colloid Interf. Sci.*, 225: 378–383(2000).
- [10] D Haddad, A Mellah, D Nibou, S Khemaissia, Promosing enhancement in the removal of uranium ions by surface-modified activated carbons: kinetic and equilibrium studies, *J. Env. Eng.* 144 (5): 04018027, 2018
-

**CONCLUSION GENERALE**

L'élimination des du zinc par une argile locale. a été réalisé en fonction de l'influence de différents paramètres comme le pH, la concentration initiale, le temps de contact, la masse de l'adsorbant utilisé,

L'adsorption de zinc en solution aqueuse sur largile a été étudiée en conditions batch. Les conditions optimales d'adsorption

- Les conditions optimales d'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  sur cette argile sont :  $[Zn^{2+}] = 150 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7$ , rapport solide liquide = 3

L'étude des isothermes d'adsorption en appliquant (modèles à deux, à trois, à quatre et à cinq paramètres)

- Modèles à deux paramètres : Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), ,
- Modèles à trois paramètres : Langmuir-Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, Fritz– Schlünder III
- Modèles à quatre paramètres : Fritz– Schlünder IV,

qui sont les plus utilisés dans la description de fixation de différents métaux. La détermination des paramètres de ces isothermes a été réalisée par les régressions linéaire et non-linéaire. Pour chercher la meilleure isotherme d'adsorption représentant les données expérimentales d'adsorption de Zinc(II) par l'argile , Plusieurs fonctions d'erreur les plus connues ont été utilisées dans le présent travail ,on peut citer : le coefficient de détermination  $R^2$ , la somme des erreurs au carré (SSE)

Dans cette étude, tous les paramètres des modèles (modèles à deux, à trois, à quatre paramètres) ont été analysé par la régression linéaire et non linéaire en utilisant des outils d'ajustement de courbe OriginLab (version 2017) et le compléments solveur de Microsoft Excel et Matlab, la validité des modèles cinétiques et d'équilibre a été vérifiée par l'estimation des fonctions d'erreur.

Le choix des valeurs initiales des paramètres (valeurs initiale de solveur - Ms Excel). est l'un des facteurs les plus importants pour l'obtention des résultats optimaux pour l'optimisation d'un problème non-linéaire. Les valeurs initiales de ces paramètres sont soit arbitrairement choisies ou proposées selon les connaissances du problème et introduites au départ. Le choix des valeurs initiales de ces paramètres influe considérablement sur l'efficacité de l'algorithme et par conséquent sur les résultats finaux. La recherche de ces valeurs consiste à trouver l'intervalle de recherche des valeurs optimales. L'intervalle de ces valeurs initiales varie d'un modèle à un autre. En général, lorsque le nombre de paramètre augmente, le choix de ces valeurs devient difficile

Finalement on peut constater que l'ordre de l'applicabilité des modèles est le suivant :

- Fritz et Schluender IV 4 paramètres > Langmuir-Freundlich 3 paramètres > Langmuir (N-L) 2 paramètres