

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

## Mémoire de Master

Présenté par :

***RAHMANI Mohamed***  
***MOUSSAOUI Nassereddine***

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Analyse*

Elimination du  $Pb^{2+}$  par deux types de kaolins naturel  
et traités thermiquement

**Soutenu le : 25/06/2013**

**Devant le jury composé de :**

Bourouina	Mustapha	Président
Bouzidi	Nedjma	Examineur
Benkhodja	Zahra	Examineur
Ait braham	leila	Encadreur

**2012-2013**

## Remerciements

Avant tous, on tient à remercier le seigneur tout puissant de nos avoir permit de mener bien ce travail, de nous avoir donné la force et le courage.

On tient à exprimer toute nos reconnaissances et nos gratitude à notre promotrice Madame AIT BRAHAM maitre de conférences à l'université de Bejaia, pour nous avoir permit de préparer notre mémoire dans les meilleures conditions. Tout particulièrement pour tous ses efforts, le savoir qu'elle nous a transmis, sa disponibilité permanenté et surtout sa grande générosité.

Nos vifs remerciements à Mr BOUROUINA Mustapha, maitre de conférences à l'université de Bejaia, pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant le jury de notre soutenance. On tient à également à remercier les deux examinatrices : Madame Bouzidi et Madame Benkhodja pour avoir la peine d'examiner avec rigueur ce travail.

On tient également à remercier nos parents, nos frères et nos sœurs, qui ont été à nos cotés tout au long de cette étude.

On tient à remercier l'ensemble des techniciens et membres du laboratoire de chimie en particulier Mr SAADI, HAKIMA, NABILA, HAMIDA, SAMIA, SAKINA, KAHINA, pour leur sympathie, gentillesse, aide et encouragement, qui ont fortement contribué à la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

On tient à remercier aussi nos amis.

# Dédicace

*Je dédie ce travail à tous ceux qui sont chers pour moi*

*À mes parents pour leur force et leur passion qu'ils m'ont transmises*

*A mes frères Abdelouhab, Bezzi*

*A mes sœurs Sakina, Zoulikha*

*A tous mes cousins et cousines*

*A ma chère amie Samiha*

*A tous mes amis Mohamed, Nabil, Mansour, Henni,*

*Mourad, Salim, Tarik, Wazna etc.....*

*Nasserredine*



*Je dédie ce travail :*

*À Mes chères parents, symboles de courage et de volonté, qui ont consacré et sacrifié leurs vies pour mon bien être ;*

*À Mes deux grands mère que Dieu les protèges ;*

*À Mes frères **BILAL, HOUSSAM** et **SABER***

*À mon ange bien aimé **SARA** qui m'a épaulé et encouragé toute au long de mon parcours.*

*À Mes chers amis: **Nassereddine, Atman, Nina, Tarik, A/Salam, Hamza, Thiziri, Samiha, ouzma, ...etc.***

*À toute les étudiants des deux promos analyse et matériaux.*

*À tous ceux dont l'absence n'exclus pas de la mémoire.*

**MOHAMED**

# SOMMAIRE

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Liste des abréviations**

Introduction ..... 1

## **Partie I : étude bibliographique.**

### **Chapitre I : théorie de l'adsorption.**

I.1.Définition .....	3
I.2. Les type d'adsorption.....	3
I.2.1.Adsorption physique (physisorption).....	3
I.2.2.L'adsorption chimique (chimisorption) .....	3
I.3. Le mécanisme d'adsorption .....	4
I.4.Les principaux facteurs influents sur l'adsorption.....	5
I.4.1. La surface spécifique .....	5
I.4.2.La nature de l'adsorbat.....	6
I.4.3.Le pH .....	6
I.4.4.La température .....	6
I.4.5.La porosité .....	6
I.5.Les isothermes d'adsorption .....	6
I.6.Classification des isothermes d'adsorption.....	6
I.6.1.Classe S .....	7
I.6.2.Classe L.....	7
I.6.3.Classe H .....	8
I.6.4.Classe C .....	8
I.7.Modèles d'isothermes .....	8
I.7.1.Isotherme de Langmuir .....	8
I.7.2.Isotherme de Freundlich .....	9

I.7.3.Modèle d'Elovich.....	10
I.8.Cinétique d'adsorption.....	11
I.8.1.Cinétique du premier ordre .....	11
I.8.2.Cinétique du second ordre .....	12
I.9.Modèle de diffusion interne ou intraparticulaire.....	13

## **Chapitre II : généralités sur le plomb.**

II.1.Introduction .....	14
II.2.Le plomb et ses propriétés physique et chimique.....	14
II.2.1.Le plomb.....	14
II.2.2. Propriétés physique et chimique du plomb.....	14
II.3.Sources de plomb.....	15
II.3.1.Sources naturelles .....	15
II.3.2.Sources anthropogéniques .....	16
II.4. Les différentes formes .....	16
II.5. Extraction du plomb et procède de fabrication.....	16
II.6. Les utilisations du plomb.....	17
II.7. Toxicité du plomb.....	18
II.7.1. Toxicité sur la sante humaine .....	18
II.7.1.1.Toxicité aigue .....	18
II.7.1.2.Toxicité chronique .....	19
II.7.2. Impact sur l'environnement.....	19
II.8. Méthodes d'élimination des métaux lourds dans les effluents .....	20
II.9. Norme de rejets industriels .....	21

## **Chapitre III : les argiles**

III.1.Argile.....	22
III.2.Classification et structure des minéraux argileux .....	22
III.3.Structures des minéraux argileux .....	22
III.4.Classification des argiles .....	23
III.4.1.Minéraux de type 1:1(ou T-O) .....	23

III.4.2.Minéraux de type 2:1(ou T-O-T).....	23
III.4.3.Minéraux de type 2:1:1(ou T-O-T-O) .....	23
III.4.4.Minéraux interstratifiés .....	23
III.5.La kaolinite.....	24
III.5.1.Structure de la kaolinite.....	24
III.5.2.Substitution dans la kaolinite .....	25
III.5.3.Sites d'adsorption de la kaolinite .....	25
III.5.4.Les propriétés physico-chimiques de la kaolinite .....	25
III.6.Les principaux usages industriels du kaolin.....	25
III.7.Propriétés des argiles.....	26
III.7.1.La surface spécifique.....	26
III.7.2.Capacité d'échange cationique(CEC) .....	27
III.7.3.Rétention des métaux lourds par des argiles .....	27
III.8.Application des argiles dans le domaine de l'environnement.....	28

## **Partie II : étude expérimentale.**

### **Chapitre I : méthodes d'analyses et réactifs utilisés**

I.1.Matériels utilisés .....	30
I.2.Produits utilisés.....	30
I.2.1. Adsorbant.....	30
I.2.2.Adsorbat .....	30
I.3. Préparation et caractérisation physico-chimique de l'adsorbant .....	31
I.4.Méthodes de caractérisation.....	31
I.4.1.Spectrophotométrie d'absorption atomique(S.A.A) .....	31
I.4.1.1.Dosage par absorption atomique.....	32
I.4.2.Diffraction des rayons X (DRX).....	32
I.4.3.Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).....	33
I.4.4.Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	33

I.4.5. Mesure texturales (méthode B.E.T) .....	33
I.4.5.1 Technique expérimentale .....	35
I.5. Application des argiles dans l'adsorption du plomb.....	35
I.5.1.Préparation des solutions .....	35
I.6.2. Protocole expérimental .....	35
I.5.3.Méthode de dosage .....	35
I.5.3.1. Préparation des solutions étalon.....	36
I.5.3.2. Calcul de la quantité adsorbée à l' instant t ( $q_t$ ) .....	36
I.5.3.3. Détermination du taux de plomb éliminé (% elim).....	37

## **Chapitre II : Résultats et discussion**

II.1.Caractérisation des argiles .....	38
II.1.1.Analyse structurale par (DRX) .....	38
II.1.2.Analyse à la spectroscopie infrarouge .....	40
II.1.3.Analyse par MEB .....	42
II.1.4.Mesures texturales .....	42
II.1.4.1.Isotherme d'adsorption d'azote à 77K.....	43
II.1.4.2.Détermination de la surface spécifique .....	44
II.1.4.3.Détermination du volume poreux total .....	45
II.1.4.4.Etude de la porosité .....	46
II.2.L'influence de différents paramètres sur l'adsorption.....	47
II.2.1.Effet du temps de contact adsorbant-adsorbat .....	47
II.2.2.Effet du rapport $m_{ar}/V_{solution}$ .....	49
II.2.3.Effet de la concentration initiale du plomb .....	50
II.2.4.Le taux d'élimination de $Pb^{2+}$ par différentes argiles.....	50
II.3.Etude des isothermes d'adsorption .....	51
II.3.1.Isotherme de Langmuir.....	52
II.3.2.Isotherme de Freundlich .....	54
II.3.3.Isotherme d'Elovich .....	56
II.4.Etude du mécanisme de la cinétique d'adsorption .....	59

II.4.1.Le modèle du pseudo-premier ordre.....	59
II.4.2.Modèle de pseudo-second ordre .....	60
II.4.3.Modèle de diffusion intraparticulaire .....	64
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>67</b>

## Liste des figures

### **Parti I : étude bibliographique.**

#### **Chapitre I : théorie de l'adsorption.**

**Figure 1 :** Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux

**Figure 2 :** classification des isothermes par Giles et al.

#### **Chapitre II : généralités sur le plomb.**

**Figure 3 :** structure de la Kaolinite

**Figure 4:** les différentes rétentions des métaux par des argiles

### **Parti II : étude expérimentale**

#### **Chapitre I : méthodes d'analyses et réactifs utilisés**

**Figure 5:** principe de fonctionnement de la SAA.

**Figure 6 :** représentation de la courbe d'étalonnage déterminée.

#### **Chapitre II : résultats et discussion**

**Figure 7:** présentation du spectre DRX de Kca

**Figure 8:** présentation du spectre DRX de Kca (400 C°).

**Figure 9:** présentation du spectre de DRX de Kcm 400 C°.

**Figure 10:** présentation du spectre DRX de Kcm.

**Figure 11:** présentation du spectre IR du Kcm

**Figure 12:** présentation du spectre IR du Kca

**Figure 13:** observation de la surface de Kca par MEB.

**Figure 14:** observation de la surface de Kcm par MEB.

**Figure 15:** isotherme d'adsorption d'azote par Kca

**Figure 16:** isotherme d'adsorption d'azote par Kcm

**Figure 17:** courbe du BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77K sur Kca

**Figure 18:** courbe du BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77K sur Kcm

**Figure 19:** diagramme t-plot de Kcm et de Kca

**Figure 20:** effet du temps de contact sur la quantité adsorbé du  $Pb^{2+}$  sur Kcm

**Figure 21:** effet du temps de contact sur la quantité adsorbé du  $Pb^{2+}$  sur Kca

**Figure 22:** effet du temps de contact sur la quantité adsorbé du  $Pb^{2+}$  sur Kcm calciné à 400 C°

**Figure 23:** effet du temps de contact sur la quantité adsorbé du  $Pb^{2+}$  sur Kca calciné à 400 C°

**Figure 24:** effet du rapport  $m_{ar}/V_{solution}$  sur la capacité d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kcm, Kcm(400C°).

**Figure 25:** effet du rapport  $m_{ar}/V_{solution}$  sur la capacité d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kca, Kca(400C°)

**Figure 26:** effet de la concentration initiale du  $Pb^{2+}$  sur Kca , Kca(400°).

**Figure 27:** effet de la concentration initiale du  $Pb^{2+}$  sur Kcm, Kcm(400°).

**Figure 28:** isotherme d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kcm(400°).

**Figure 29:** isotherme d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kcm.

**Figure 30:** isotherme d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kca(400°).

**Figure 31:** isotherme d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kca.

**Figure 32:** modèle linéaire de Langmuir de la poudre Kcm.

**Figure 33:** modèle linéaire de Langmuir de la poudre Kcm(400°).

**Figure 34:** modèle linéaire de Langmuir de la poudre Kca.

**Figure 35:** modèle linéaire de Langmuir de la poudre Kca(400°).

**Figure 36:** modèle linéaire de Freundlich de la poudre Kcm.

**Figure 37:** modèle linéaire de Freundlich de la poudre Kcm(400°).

**Figure 38:** modèle linéaire de Freundlich de la poudre Kca.

**Figure 39:** modèle linéaire de Freundlich de la poudre Kca(400°).

**Figure 40:** modèle linéaire d'Elovich de la poudre Kcm.

**Figure 41:** modèle linéaire d'Elovich de la poudre Kcm(400°).

**Figure 42:** modèle linéaire d'Elovich de la poudre Kca.

**Figure 43:** modèle linéaire d'Elovich de la poudre Kca(400°).

**Figure 44:** cinétique du premier ordre pour Kcm à différentes concentrations initiales du Pb.

**Figure 45:** cinétique du premier ordre pour Kca à différentes concentrations initiales du Pb.

**Figure 46:** cinétique du premier ordre pour Kcm(400°) à différentes concentrations initiales du Pb<sup>2+</sup>

**Figure 47:** cinétique du premier ordre pour Kca(400°) à différentes concentrations initiales du Pb<sup>2+</sup>

**Figure 48:** cinétique deuxième ordre pour Kcm à différentes concentration initiales du Pb<sup>2+</sup>

**Figure 49 :** cinétique deuxième ordre pour Kca à différentes concentration initiales du Pb<sup>2+</sup>

**Figure 50:** cinétique deuxième ordre pour Kcm(400°) à différentes concentrations initiales du Pb<sup>2+</sup>.

**Figure 51:** cinétique deuxième ordre pour Kca(400°) à différentes concentrations initiales du Pb<sup>2+</sup>.

**Figure 52:** cinétique selon le modèle intraparticulaire pour Kcm(400°) à différentes concentrations du Pb<sup>2+</sup>.

**Figure 53 :** cinétique selon le modèle intraparticulaire pour Kcm à différentes concentrations du Pb<sup>2+</sup>.

**Figure 54:** cinétique selon le modèle intraparticulaire pour Kca à différentes concentrations initiales du Pb<sup>2+</sup>.

**Figure 55:** cinétique selon le modèle intraparticulaire pour Kca(400°) à différentes concentration initiales du Pb<sup>2+</sup>.

## Liste des tableaux

### Parti I : étude bibliographique.

#### Chapitre I : théorie de l'adsorption

**Tableau 1:** différence entre adsorption chimique et adsorption physique

#### Chapitre II : généralités sur le plomb

**Tableau 2 :** quelques propriétés physiques et chimiques du plomb

**Tableau 3 :** caractéristique de quelques méthodes d'épuration utilisées dans le traitement des eaux industrielles polluées :

**Tableau 4 :** résumé des normes de recommandations

#### Chapitre III : les argiles

**Tableau 5 :** les principaux usages industriels du Kaolin.

**Tableau 6 :** quelque valeur de surface spécifique des principaux minéraux argileux:

**Tableau 7 :** capacité d'échange cationique des argiles

### Parti II : étude expérimentale

#### Chapitre I : méthodes d'analyses et réactifs utilisés

**Tableau 8:** quelque propriété physique et chimique de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

#### Chapitre II : résultats et discussion

**Tableau 9:** représentation des résultats obtenue à partir des droites.

**Tableau 10:** les résultats BET obtenue pour les deux argiles.

**Tableau 11:** le taux d'élimination du  $\text{Pb}^{2+}$  à différentes concentrations initiales du  $\text{Pb}^{2+}$  pour  $K_{ca}$ ,  $K_{cm}$ ,  $K_{ca}(400^\circ)$ ,  $K_{cm}(400^\circ)$ .

**Tableau 12:** représentation des paramètres de Langmuir.

**Tableau 13:** représentation des paramètres de Freundlich.

**Tableau 14:** les paramètres de Halle.

**Tableau 15:** représentation des paramètres de Hall pour différentes concentrations.

**Tableau 16:** représentation des paramètres d'Elovich

**Tableau 17:** représentation des différents paramètres des trois modèles.

**Tableau 18:** paramètre caractérisant la cinétique d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kcm.

**Tableau 19:** paramètre caractérisant la cinétique d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kca.

**Tableau 20:** paramètre caractérisant la cinétique d'adsorption du plomb sur Kcm(400°)

**Tableau 21:** paramètre caractérisant la cinétique d'adsorption du plomb sur Kca(400°).

**Tableau 22 :** les paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire.

## Liste des abréviations

t	min	Temps de contact.
R <sup>2</sup>		Coefficient de corrélation.
q <sub>e</sub>	mg/g	Quantité adsorbée à l'équilibre.
q <sub>m</sub>	mg/g	Quantité maximale nécessaire à la formation d'une monocouche.
q <sub>t</sub>	mg/g	Quantité adsorbée à l'instant t.
C <sub>t</sub>	mg/L	Concentration résiduelle de la solution à l'instant t.
C <sub>0</sub>	mg/L	Concentration initiale de la solution.
K <sub>F</sub>		Constante de Freundlich.
n		Constante de Freundlich.
K <sub>L</sub>	L/mg	Constante de Langmuir.
K <sub>e</sub>	L/mg	Constante d'équilibre d'Elovich.
K <sub>1</sub>	min <sup>-1</sup>	Constante de vitesse de premier ordre.
V	L ou ml	Volume de la solution.
m	mg	Masse de l'adsorbant.
K <sub>2</sub>	mg/g.min <sup>-1</sup>	Constante de vitesse de second ordre.
K <sub>D</sub>	mg.l <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup>	Coefficient de diffusion intraparticulaire.
V <sub>ads</sub>	cm <sup>3</sup> /g	Volume de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant.
P <sub>0</sub>	mm Hg	Pression du gaz adsorbé à la température de l'expérience.
V <sub>m</sub>	cm <sup>3</sup> /g	Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface.
% élim		Taux d'élimination du plomb.
DRX		Diffraction aux rayons X.
IRTF		Infrarouge transformé de Fourier.
MEB		Microscopie électronique à balayage.
BET		Brunauer, Emmett et Teller.
SAA		Spectrophotométrie d'absorption atomique.
OMS		Organisation mondiale de la santé.
CEC		Capacité d'Echange Cationique.

---

# *Introduction*

---

# INTRODUCTION

La pollution de l'environnement constitue depuis les années 60 une préoccupation majeure de nos sociétés. L'importance qu'on attache aujourd'hui à la protection de l'environnement et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement comme l'organisation mondiale de la santé (O.M.S), donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles des polluants.

La présence des métaux lourds particulièrement problématiques en raison de leur biodégradabilité par rapport à une partie de la pollution organique et de leur toxicité. Si certains métaux lourds sont essentiels à la vie comme le zinc et le cuivre à faible concentration, ils sont toxiques à fortes teneurs alors que d'autres sont toxiques même à très faible dose comme le plomb et le cadmium.

L'élimination des métaux lourds est donc une nécessité majeure pour la protection de l'environnement. Pour cela, plusieurs méthodes en particulier chimique, électrochimiques et physico-chimique telle que l'adsorption sont continuellement développées et améliorées [1].

La méthode d'élimination des polluants par adsorption présente l'avantage qu'elle dépend du support utilisé comme adsorbant particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.....

L'utilisation des argiles dans un processus de traitement s'inscrit dans un cadre de développement durable, par l'aspect environnementale et social; mais il faut aussi tenir compte de l'aspect économique [2].

Notre étude consiste en une série d'essais d'adsorption de plomb en solution sur deux types de kaolins naturel et traité. Le choix de cet élément a été motivé par son caractère nocif aussi bien pour l'environnement que pour l'homme.

Ce travail est donc subdivisé en 2 parties :

Partie I : une étude bibliographique, organisée au tour de trois chapitres :

- le premier chapitre traite la théorie d'adsorption
- le deuxième chapitre donne des généralités sur le plomb et ses composés ainsi que leur procédé d'élimination.
- le troisième chapitre est consacré à un aperçu sur les argiles en particulier sur les kaolins (leur structure, leur morphologie ainsi que leur utilisation).

Partie II : elle comporte deux chapitres :

- Dans le premier chapitre nous présentons les matériels et les méthodes de caractérisations, on y décrit l'appareillage et les produits utilisés ainsi que les méthodes de caractérisation des adsorbants et les protocoles expérimentaux utilisés.

- Dans le chapitre II, on y présente les résultats et leurs discussions qui concernent :

- La caractérisation des kaolins :  
DRX, IRTF, BET, MEB
- L'adsorption du plomb par les kaolins.
- La modélisation de l'adsorption de  $Pb^{2+}$  par les kaolins.

Enfin nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale résumant les principaux résultats de cette étude.

# ***PARTIE I***

---

## ***ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

---

# *Chapitre I*

---

## *Théorie sur l'adsorption*

---

## **I.1.Définition**

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénétrant dans la masse. En fin le terme large de sorption a été proposé en 1909 par MC.BAIN, il désigne aussi bien ce phénomène. L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide. On peut dire aussi que c'est un phénomène d'élimination des molécules gazeuses ou liquides par la surface d'un solide [3].

## **I.2. Les types d'adsorption**

On distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

### **I.2.1.Adsorption physique (physisorption)**

Adsorption est dite physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physique entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide (adsorbant ou substrat) et les molécules de gaz ou de liquide (adsorbât) [4]. Elle met en jeu des forces faibles ; du type van der Waals, qui sont des forces intermoléculaires identiques à celles responsables de la condensation des vapeurs ou de la liquéfaction des gaz [5].

### **I.2.2.L'adsorption chimique (chimisorption)**

L'adsorption chimique ou chimisorption implique des liaisons chimiques similaires à celles se produisant lors d'une réaction chimique et conséquente un transfert d'électrons entre l'adsorbât et l'adsorbant [6]. Elle implique donc une chaleur d'adsorption assez grande. Ce type d'adsorption provoque une modification profonde de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée [7].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont récapitulées dans le tableau 1 :

**Tableau 1:** Différence entre adsorption chimique et adsorption physique [7]

	<b>Adsorption chimique</b>	<b>Adsorption physique</b>
<b>Nature des interactions</b>	Liaisons fortes, grande affinité adsorbant /adsorbat (forces ionique)	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)
<b>Quantité adsorbée</b>	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés (multicouche)
<b>Caractère de la surface</b>	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique.	Plus ou moins homogène.
<b>Caractéristique du phénomène</b>	spécifique	Non spécifique
<b>Chaleur d'adsorption</b>	>40 KJ/mol	<40 KJ/mol
<b>Vitesse d'adsorption</b>	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
<b>Réversibilité du phénomène</b>	Limitée	Très marquée
<b>Mobilité des espèces adsorbées</b>	limitée	Très grande
<b>Influence de l'élévation de température</b>	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface.	Diminue avec l'augmentation de la température.

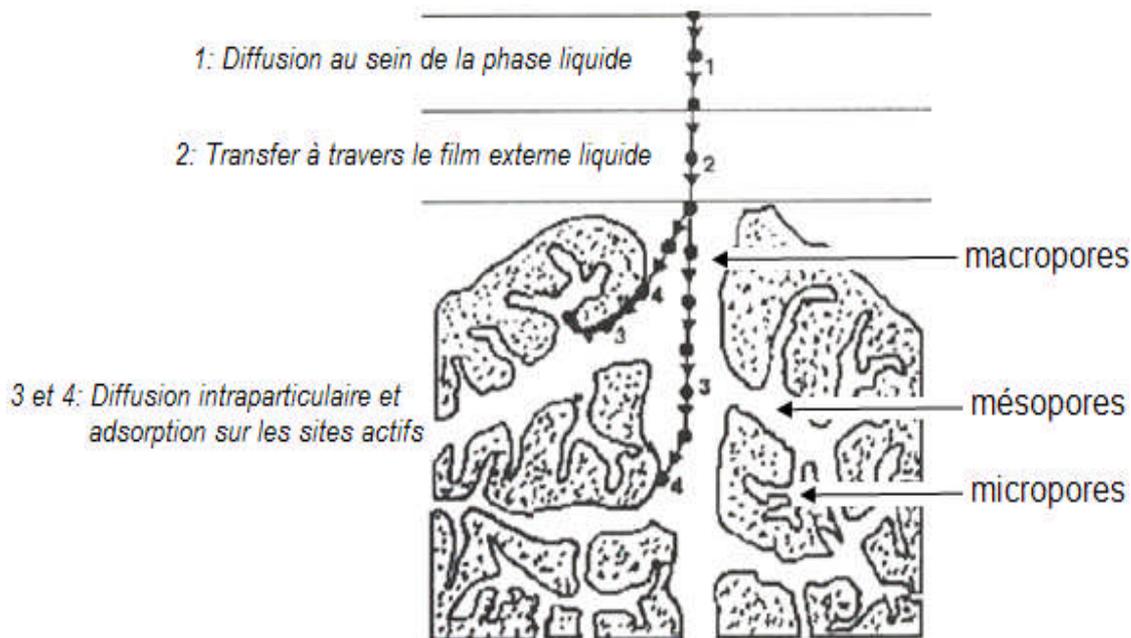
### I.3. Le mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'un des transferts de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes. Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [4] :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant ;

- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs) ;
- Interaction d'adsorbat au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Toutes ces étapes sont représentées sur la figure 1 :



**Figure 1** : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux

#### **I.4.les principaux facteurs influents sur l'adsorption:**

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs qui sont :

##### **I.4.1. La surface spécifique**

La surface spécifique peut être définie comme étant la surface développée par unité de masse d'adsorption. Elle possède une influence très marquée sur la capacité d'adsorption, cette surface peut être composée d'une surface externe et d'une surface interne [8].

### **I.4.2.La nature de l'adsorbat**

D'après la règle de Traube (Adamson, 1960). L'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [7].

### **I.4.3.Le pH**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption des substances acides [9].

### **I.4.4.La température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

### **I.4.5.La porosité**

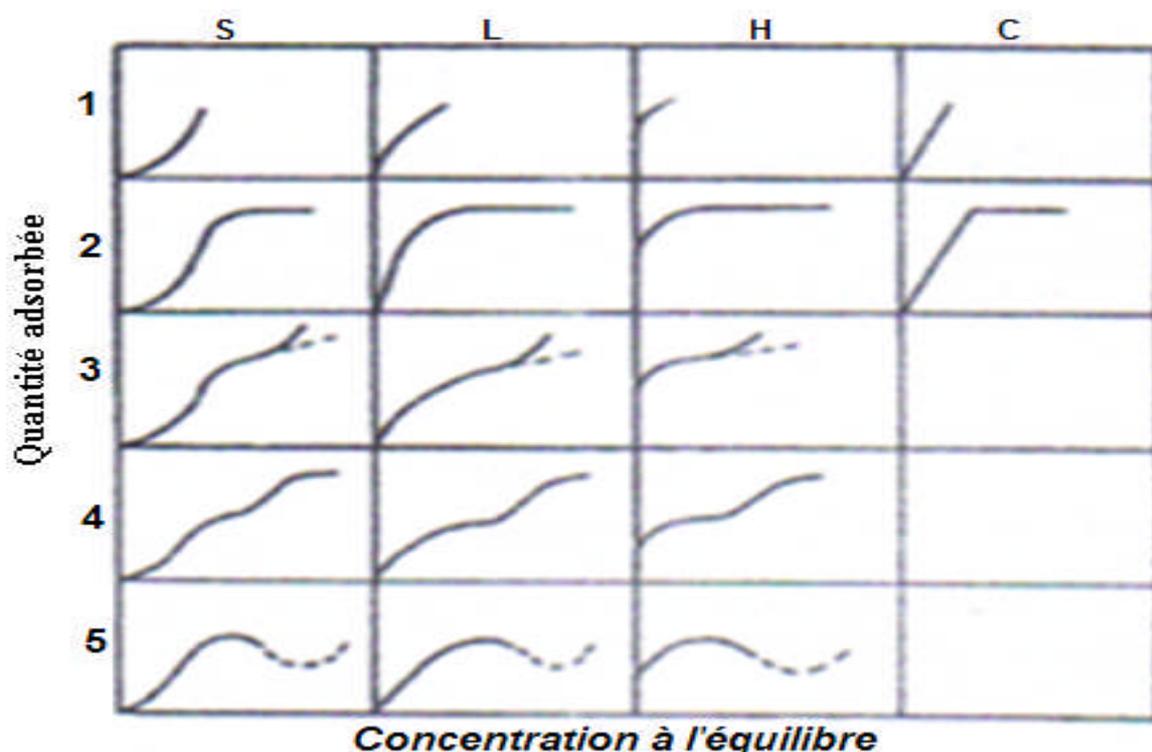
La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [10].

## **I.5.Les isothermes d'adsorption**

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorptions sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation pouvant exister à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [11].

## **I.6.Classification des isothermes d'adsorption**

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S(Sigmoïde), L(Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante), qui sont représenté sur la figure 2 :



**Figure 2 :** classification des isothermes par Giles et al.

### I.6.1. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupement fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [12].

### I.6.2. Classe L

Les isothermes d'adsorption de classe L présentent à faible concentration en solution une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites est faible, dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [12].

### **I.6.3. Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de solutés [12].

### **I.6.4. Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que des sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture de substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [12].

## **I.7. Modèles d'isothermes**

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration de la solution à l'équilibre à une température donnée. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich, Elovich, etc.... Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées [13].

### **I.7.1. Isotherme de Langmuir**

Développée à l'origine pour décrire les mécanismes d'adsorption d'un gaz sur un solide, l'équation de Langmuir est largement utilisée pour les systèmes biphasiques gaz-solide et liquide-solide.

Dans la théorie initiale, Langmuir suppose que la surface du solide comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption. Il indique également que la réaction d'adsorption est réversible (désorption).

Par la suite d'autres hypothèses de validité se sont greffées pour simplifier l'équation :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant ;
- Chaque site ne peut adsorber qu'un ion ou une molécule ;
- L'adsorption est limitée à une seule couche ;
- Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent ;
- Tous les sites sont identiques.

Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté [13].

Le model de Langmuir s'exprime sous la forme suivante :

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

L'équation de ce modèle est souvent utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{\max}}$$

Où :

$K_L$  : Constante de Langmuir ;

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$q_m$  : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

$C_e$  = Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L).

### I.7.2. Isotherme de Freundlich

Dans ce model, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité.

Ainsi, contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum.

Cette isotherme est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogène. Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

$K_F$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich.

$K_F$  donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque  $K_F$  augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

L'équation de ce modèle est souvent utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + \frac{1}{n} \text{log } C_e$$

La représentation graphique de  $\text{log } q_e$  en fonction de  $\text{log } C_e$  permet d'accéder aux Constantes  $K_F$  et  $n$ .

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner les informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants [9] :

- $1/n = 1$  l'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n < 1$  l'isotherme est concave de type L ;
- $1/n > 1$  l'isotherme est convexe de type S ;
- $1/n \ll 1$  l'isotherme est de type H.

### I.7.3. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est basé sur le principe d'une cinétique supposant que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique la formation de multicouche sur la surface de l'adsorbant [14].

L'équation du modèle est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{q}{q_m} = (K_e C_e) \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$$

Où :

$K_e$  : constante d'équilibre d'Elovich ;

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

Ces deux constantes sont déterminées en passant par la forme linéaire de cette équation qui se présente comme suit :

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_e q_m) - \left(\frac{q_e}{q_m}\right)$$

$K_e$  : la constante d'équilibre d'Elovich (l/mg).

$q_m$  : la capacité maximale d'Elovich (mg/g).

## I.8. Cinétique d'adsorption

En général, la vitesse d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique. Souvent, on cherche à agir sur elle afin de l'augmenter (accélérer le processus) ou la diminuer selon le cas. La cinétique indique de quels facteurs dépend la vitesse et montre comment on peut la contrôler [14].

La cinétique d'adsorption proprement dite n'est pas encore décrite de manière satisfaisante par des équations. Cependant, elle est gouvernée par un certain nombre d'étapes qui sont :

- Diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe) ;
- Diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant. Ce phénomène se produit suite à l'existence d'un gradient de concentration. C'est en général l'étape la plus lente et donc l'étape limitant de la cinétique d'adsorption (diffusion intra-granulaire) ;
- Fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant. Cette étape est très rapide et n'est pas donc limitant [15].

Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux étapes :

### I.8.1. Cinétique du premier ordre

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre dont la forme suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à un instant  $t$ .  $K_1$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

La valeur de  $q_t$  en mg/g à l'instant  $t$  est obtenue par la relation suivante :

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

$V$  : volume de la solution (L) ;

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

$C_0$  : concentration initiale de la solution (mg/L) ;

$C_t$  : concentration résiduelle de la solution (mg/L) à l'instant  $t$ .

L'intégration de cette équation entre 0 et  $t$  pour les durées de contact adsorbat – adsorbant et entre 0 et  $q_t$  pour les quantités adsorbées, conduit à :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifié en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant  $\ln (q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ . l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue permettent de calculer  $q_e$  théorique la constante de vitesse du premier ordre ( $K_1$ ) [16].

### **I.8.2. Cinétique du second ordre**

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo second ordre et son équation différentielle s'écrit [16] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

$K_2$  est la constante de vitesse de second ordre

L'intégrale de cette équation entre 0 et  $t$  pour le temps de contact adsorbat-adsorbant, 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t$$

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de  $\frac{1}{(q_e - q_t)}$  en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse  $k_2$  ainsi qu'à  $q_e$  théorique [17].

### **I.9. Modèle de diffusion interne ou intraparticulaire**

La diffusion intraparticulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intraparticulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion proposé par Weber et Morris [18] :

$$q_t = K_d t^{1/2}$$

Avec  $K_D$  : coefficient de diffusion intraparticulaire ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ).

## *Chapitre II*

---

# *Généralités sur le plomb*

---

## **II.1.introduction**

La pollution par les métaux lourds (Hg, Pb, Cd,...) affecte la majorité des sites urbains, industriels, agricoles et viticoles [19]. Qu'ils soient rependus sous forme de pesticides comme le cuivre dans le vignoble (bouillie bordelaise), rejetés par les échappements des véhicules à moteurs comme le plomb, ou le platine utilisé comme agents de traitement de surface (sels de chrome pour le tannage du cuir); ces métaux lourds peuvent dans certains cas être lessivés par les pluies et se retrouver par ruissellement dans les écosystèmes limniques dont ils contaminent alors l'eau, les sédiments, la flore et la faune [20].

La qualité sanitaire de ces milieux doit donc être suivie régulièrement afin de conserver intact les peuplements des eaux superficielles. C'est pour cela différents tests sont mis au point au laboratoire avant d'être qualifiés et utilisés dans l'environnement [21].

La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante. La plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie, à l'état de traces. En résumé, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils sont non dégradables au cours du temps
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [22]

## **II.2. Le plomb et ses propriétés physiques et chimiques**

### **II.2.1. Le plomb :**

Le plomb est présent depuis la haute antiquité, il vient du latin **plumbum**, signifiant liquide argenté. C'est un métal gris bleuâtre, très malléable, très mou et ductile. Il est présent dans l'environnement à l'état naturel, issu le plus souvent d'un minerai de galène ou des autres minéraux contenant ce métal. Les conséquences de sa diffusion dans l'environnement ont un effet néfaste sur la santé publique [1].

### **II.2.2. Propriétés physiques et chimiques du plomb**

Les principales propriétés physico-chimiques du plomb sont résumées dans le tableau 2 [23]. Le plomb élémentaire a une faible conductivité électrique et sa masse élevée lui confère un important pouvoir d'adsorption des rayonnements X, et électromagnétique [24].

**Tableau 2** : quelques propriétés physiques et chimiques du plomb

Caractère	Valeur
Numéro atomique	82
Masse atomique (g /mol)	207,2
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) à 20 °c	11,34
Température de fusion (°c)	327
Température d'ébullition (°c)	1755
Rayon atomique (van der waals en nm)	0,154
Rayon ionique (nm)	0,132(Pb <sup>2+</sup> ) ; 0,084(Pb <sup>4+</sup> )
Nombre d'isotope et leur abondance	<sup>208</sup> Pb (53,6%) , <sup>207</sup> Pb (22,6%), <sup>206</sup> Pb (23,6%) , <sup>204</sup> Pb (1,48%).
Configuration électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Energie de première ionisation (KJ/mol)	715,4
Energie de deuxième ionisation (KJ/mol)	1450,4
Energie de troisième ionisation (KJ/mol)	3080,7
Energie de quatrième ionisation (KJ/mol)	4082,3
Energie de cinquième ionisation (KJ/mol)	6608,0
Potentiel standard(V)	E° (Pb <sup>2+</sup> /Pb)=-0,13 E° (Pb <sup>4+</sup> /Pb <sup>2+</sup> )=1,80

### II.3.Sources de plomb :

#### II.3.1.Sources naturelles :

Le plomb est assez abondant dans la croûte terrestre. Il est sous forme de 170 espèces minéralogique différentes. Les principaux minerais sont la galène (**PbS**). La composition de ces cristaux s'approche beaucoup de la composition stœchiométrique idéale (**Pb 86,6%, S 13,4%**), la cérussite (**PbCO<sub>3</sub>**) et l'anglésite (**PbSO<sub>4</sub>**). Dans le minerai naturel, le plomb est souvent associé à l'argent et au zinc. L'antimoine, l'arsenic, le bismuth et le cuivre sont d'autres éléments fréquemment présents dans les minerais de plomb. Les principales sources de ses minerais sont les émissions volcaniques. La production de plomb peut aussi résulter de

la décomposition radioactive de l'uranium, de thorium et de radon, mais c'est une source naturelle mineure de cet élément [25].

### **II.3.2.Sources anthropogéniques :**

La consommation mondiale de plomb n'a pas cessé d'augmenter depuis le moyen âge. Depuis deux décennies, elle a tendance à se stabiliser dans les pays développés, mais elle augmente rapidement dans les pays en voie de développement [26].

Depuis le début de l'ère industrielle, on observe une augmentation significative de la concentration en métaux dans les sols. Cette augmentation est liée à l'apport, par voie atmosphérique, de métaux provenant, pour la plus grande part, d'activités humaines, telles que les industries minières et métallurgiques et la combustion des carburants fossiles. Ainsi, Nriagu [27] a estimé que plus de 95% de plomb serait d'origine anthropique.

Les activités d'extraction et d'affinage du plomb sont souvent source de contamination des travailleurs impliqués et de l'environnement. Les pollutions induites sont durable, par fois responsable d'intoxication d'animaux et d'êtres humains, longtemps après que l'activité industrielle a disparu [24].

### **II.4. les différentes formes**

Le plomb existe sous trois formes :

- a. Le plomb métallique : est insoluble dans l'eau. Très malléable et résistant à la corrosion, il a longtemps été utilisé dans la fabrication de conduites d'eau [28].
- b. Dérives inorganiques : le plomb prend une forme inorganique lorsqu'il s'associe à certains composés pour former des sels de plomb. Les plus fréquemment rencontrés, sont les chlorures, les chromates, les nitrates, les oxydes, les phosphates et les sulfates [29].
- c. Dérives organiques : le plomb tétraéthyle ( $\text{Pb}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ ) et le plomb tétraméthyle ( $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ ) sont les composés les plus importants de cette série [30].

### **II.5. Extraction du plomb et procédé de fabrication**

La production minière mondiale annuelle de plomb est comprise entre 3 et 3,5 millions de tonnes. Les principaux pays producteurs sont les États-Unis, le Canada, l'Australie, le Pérou, la Russie et le Mexique [25].

Les activités d'affinage et la métallurgie du plomb sont classées en deux catégories :

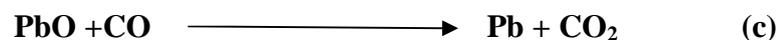
Première et seconde fusion, selon que la matière première est du minerai de plomb ou du plomb recycle. La part relative de la seconde fusion est progressivement croissante depuis les années 1970 [31].

On peut résumer le principe de production du plomb de la première fusion par les trois étapes suivante :

- L'enrichissement des minerais tout venant extraits de la mine en éliminant la gangue (stérile). Les opérations de concentration sont effectuées dans des usines installées à la sortie de la mine comme suit :
- Concassage et broyage des minerais afin de libérer les minéraux de la gangue, le traitement ultérieur dépend de la dimension des grains de minerai; si elles sont grossières, on utilise la séparation gravimétrique et si elles sont <200µm, on utilise la flottation.
- Le minerai de plomb enrichi par flottage, est généralement traité par grillage et réduction. Il s'agit de la transformation du sulfure en oxyde, suivi d'une réduction de l'oxyde de plomb par le carbone ou l'oxyde de carbone, selon les réactions a, b et c suivants [32,33] :



**Ou:**



Les activités d'extraction et d'affinage du plomb sont souvent source de contamination des travailleurs impliqués et de l'environnement. Les pollutions induites sont durables, parfois responsables d'intoxications d'animaux et d'êtres humains, longtemps après que l'activité industrielle ait disparu.

## II.6. Les utilisations du plomb :

La principale application industrielle du plomb est la fabrication de batteries d'accumulateurs. Elle a consommé plus de 70% de la production mondiale du métal, en 1997[31]. A cause de ses propriétés mécaniques, le plomb a été ou est actuellement

utilisé pour la fabrication de tuyaux d'évacuation (et autrefois d'adduction) d'eau, il est aussi utilisé comme élément de couverture de toits de terrasses, de balcons, pour l'isolation contre le bruit, les vibrations, la protection de câbles, de fils d'acier ou de lignes téléphoniques. En alliage avec d'autres métaux, il permet de produire des fils et des bâtons de soudure (Pb/Sn), des bronzes à ciseler, des projectiles de munitions (le trinitroresorcinate de plomb est également utilisé comme amorce de munition). Sa capacité d'absorber les rayonnements X et gamma le plomb trouve une application dans la production de matériels de radioprotection. Le tétraoxyde de plomb  $PbO_4$  a été longtemps choisis comme matériau pour protéger les pièces de fer ou de fonte contre la corrosion. Divers oxydes et sels de plomb sont employés pour la production de peintures, d'encres, d'émaux, de matières plastiques, de colorants capillaires [25,26].

## **II.7. Toxicité du plomb :**

Toute la toxicologie se fonde sur ce que l'on appelle la relation « dose/effet », qui s'exprime simplement de la manière suivante :

- Il y a proportionnalité entre l'effet toxique et la dose ;
- Il existe pour tout effet toxique une dose « seuil » au-dessous de laquelle cet effet toxique ne se manifeste pas. On peut donc dire que c'est la dose qui fait le poison [34].

L'exposition régulière au plomb peut entraîner de nombreux problèmes de santé regroupés sous le terme de « saturnisme », et pouvant devenir très graves [35]. Sa toxicité se manifeste en générale vis-à-vis de l'homme, de la faune et de la flore.

### **II.7.1. Toxicité sur la santé humaine**

Le plomb sanguin ne représente que 1 à 2% de la quantité totale de plomb présent dans l'organisme ; les tissus mous (reins, foie, rate,...) en contiennent 5 à 10% et plus de 90% se fixent sur les os [36]. Ces intoxications peuvent se présenter sous deux types :

#### **II.7.1.1. Toxicité aiguë :**

L'intoxication aiguë par le plomb inorganique est rare. Elle ne peut résulter que d'une ingestion massive ou d'une administration parentérale. Elle ne doit pas être confondue avec les manifestations paroxystiques de l'intoxication chronique [37].

Une intoxication aigue par le plomb tétralkyle pourrait faire suite a une inhalation massive, à une contamination cutanée étendue ou a une ingestion. Elle serait responsable d'une encéphalopathie qui peut être mortelle, évoluant en deux temps :

- Dans les heures suivant l'exposition, apparaissent des troubles digestifs (nausées, vomissements, diarrhée) et des atteintes neurologiques centrales : asthénie, céphalées, sensations vertigineuses, anxiété, insomnie ;
- Les troubles neurologique s'aggravent progressivement et apparaissent : un délire, des hallucinations, une agitation, par fois des convulsions, une hypothermie, une hypotension et une tachycardie sont habituelles [38].

### **II.7.1.2.Toxicité chronique**

L'exposition répétée au plomb inorganique produit des effets nocifs dans de nombreux organes et tissus. Les principaux sont neurologiques, néphrologiques, et hématologiques.

L'exposition au plomb tétraéthyle peut être responsable de troubles mentaux organiques [39]. Les premiers signes de l'atteinte neurologique centrale sont des céphalées, une asthénie, des troubles de sommeil (insomnie, cauchemars), des difficultés amnésiques et de concentration, une irritabilité, une diminution de la libido et des idées dépressives.

Une étude récente a mis en évidence une liaison entre cancer colorectal et exposition au plomb tétraéthyle [40].

Chez les enfants, des trouble neurologique moins sévère sont souvent observés :

Diminution de l'activité motrice, irritabilité, troubles du sommeil, modification du comportement, stagnation du développement intellectuel [36].

### **II.7.2. Impact sur l'environnement :**

Dans les sols, le plomb est considéré comme peu biodisponible. Sa responsabilité est par contre clairement établie dans le cas de mortalité d'oiseaux. Les dérivés alkyles sont responsables de mortalité chez des mouettes.

Les formes inorganiques biodisponibles s'accumulent peu chez les végétaux et les vers de terre. Par contre, des bioaccumulations importantes ont été mises en évidence au niveau du

phytoplancton, des mollusques filtreurs et des bryophytes, et à un degré moindre chez les poissons et les microcrustacés et les algues [41].

## II.8. Méthodes d'élimination des métaux lourds dans les effluents

L'évolution en réglementation en matière de rejet métallifères a conduit à développer de nouveaux procédés de récupération des métaux lourds. Des techniques très variées qui relèvent de la thermique, de la physique, de la chimie ou de la biologie sont utilisées dans différentes filières de traitement et de récupération des métaux lourds issus en majorité des rejets industriels. Les procédés les plus utilisés sont : la précipitation, extraction par solvant, procédés membranaires ou résines échangeuses d'ions, l'adsorption [42]. De tels traitements, visent à valoriser les déchets par recyclage totale ou partiel.

## II.9. Norme de rejets industriels

Le plomb est un élément toxique cumulatif pour lequel il existe une possibilité d'effets nocifs d'ordre biochimique et neurocomportemental à très faibles doses chez les enfants en bas âge [43].

L'organisation mondiale de la santé (OMS), la norme québécoise en vertu du règlement sur la qualité de l'eau potable et la recommandation canadienne estiment la concentration maximale acceptable de plomb permise est de 10 µg /L [44].

Contrairement aux autres, l'US EPA n'a pas retenu l'étude de ryu [45] pour l'élaboration de la norme américaine compte tenu du fait que, dans cette étude, la source d'exposition au plomb n'est pas l'eau potable mais la diète [46]. Les résultats de ces études permettent de constater un niveau d'action qui prévoit que les concentrations de plomb des échantillons d'eau de premier jet, prélevé au robinet de résidence à risque, ne doivent pas dépasser 15µg/L dans plus de 10% de ces résidences [47]. Le tableau 4 résume toutes ces normes et recommandations :

**Tableau 4** : résumé des normes de recommandations

Norme quebequoise	Recommandation canadienne	Norme américaine	Critère de l'OMS
10 µg/L	10 µg/L	15 µg/L	10 µg/L
Prélèvement de l'eau	Sante canada ne	Prélèvement de l'eau	L'OMS ne précise

effectue après 5 minutes d'écoulement	précise pas le moment du prélèvement mais suggère de chasser l'eau du robinet avant de l'analyser.	de premier jet.	pas le moment du prélèvement.
---------------------------------------	--	-----------------	-------------------------------

## *Chapitre III*

---

### *Les argiles*

---

### **III.1.Argile :**

L'argile est l'une des matières premières utilisées depuis la plus haute antiquité. Le mot est cependant plus récent ; il vient du grec «Argilo» dérivé de «Argos» qui veut dire blanc ou du latin argilla ; il semble que se soit la couleur du matériau utilisé en céramique qui ait conduit les anciens à lui donner ce nom [1].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieure à deux micromètre (2 $\mu$ m), qui représentent les individus cristallins appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés tel que le gonflement, les propriétés d'adsorption [1].

Ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par divers composés (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, quartz) [48].

### **III.2.Classification et structure des minéraux argileux**

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines. Les conditions dans lesquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [49].

### **III.3.Structures des minéraux argileux**

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates ; empilement des feuillets bidimensionnels silicatés.

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux sont formés par l'assemblage d'une ou de deux couches de tétraèdre siliceux SiO<sub>4</sub> et d'une couche d'octaèdre alumineux, ferrifères et magnésiens.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup>. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédrique (O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup>) et tétraédrique O<sup>2-</sup>.

Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si<sup>+4</sup>, Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Fe<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces

éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédrique et tétraédrique dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles est désigné par le terme «espace interfoliaire».

Ce sont les différentes combinaisons entre les deux unités (le feuillet octaédrique d'alumine et le feuillet tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base, qui forment la gamme des minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes [50].

### **III.4. Classification des argiles**

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes :

#### **III.4.1. Minéraux de type 1:1 (ou T-O)**

Ces types de minéraux sont constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La distance inter feuillets est de l'ordre de  $7\text{Å}$ . Les principaux représentants de cette famille sont les kaolinites et Halloysites [51].

#### **III.4.2. Minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques de silice et d'une couche octaédrique alumineuse. L'équidistance caractéristique varie de  $9,4$  à  $14\text{Å}$  selon le contenu de l'inter feuillet. Ce type correspond les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas [50].

#### **III.4.3. Minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)**

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédriques inter foliaire. L'équidistance caractéristique est d'environ  $14\text{Å}$ . A ce type correspond le groupe du chlorite [50].

#### **III.4.4. Minéraux interstratifiés :**

Il existe bien entendu des minéraux interstratifiés, formés d'un empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents. Comme le cas de la Kaolinite-montmorillonite, la saponite-chlorite [51].

### III.5. La kaolinite

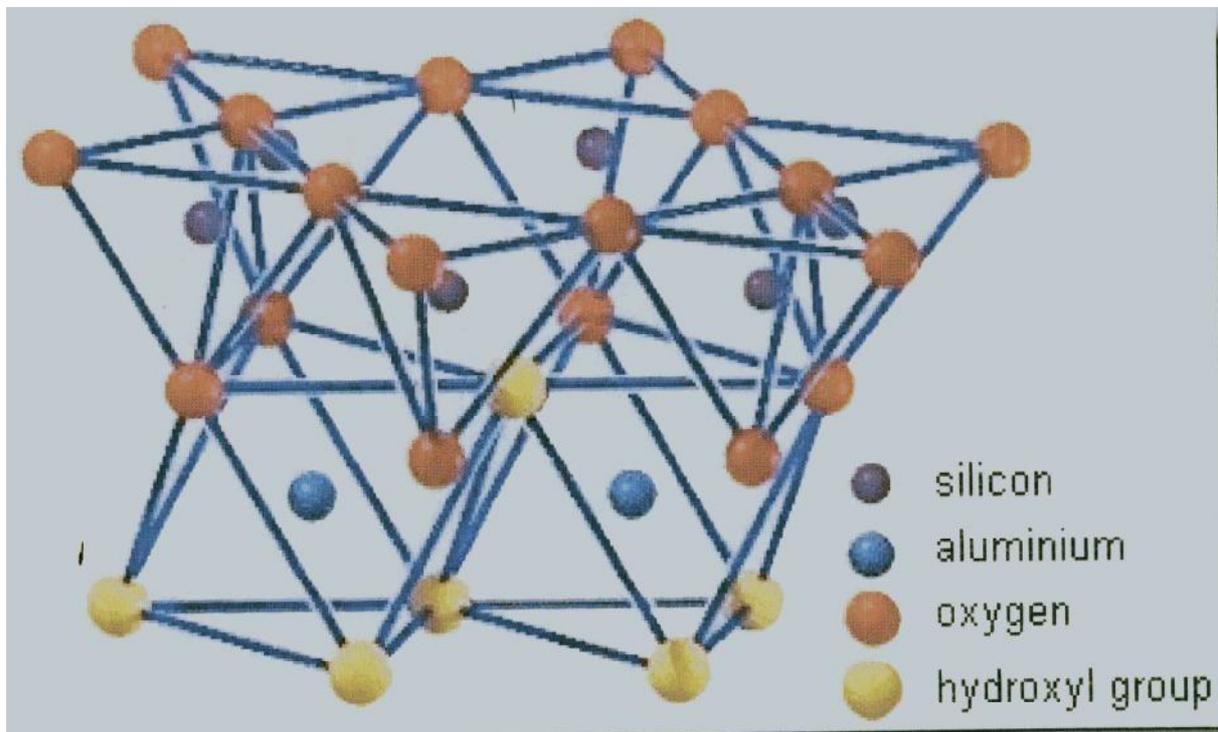
La kaolinite qui est le minérale majoritaire du kaolin, de formule  $\text{Si}_4 \text{Al}_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$ . En effet, le kaolin est susceptible de se former dans des conditions d'altération poussée, comme les sols tropicaux ou milieux hydrothermaux [52].

#### III.5.1. Structure de la kaolinite :

La kaolinite présente une structure de type 1:1, représenté dans la figure 3, avec une équidistance d'environ  $7\text{Å}$ . Dans la nature elle se trouve sous forme d'un feuillet constitué par l'association d'une couche octaédrique Al sous-jacente à une couche hexagonale de tétraèdre de Si. Les sommets des octaèdres, qui ne sont pas reliés aux tétraèdres de silicium sont occupés par des ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ). Elle cristallise dans le système triclinique, dont les paramètres cristallins d'après Bish et Von Dreele sont : [52]

$$a \approx 5,16\text{Å} \quad b \approx 8,95\text{Å} \quad c \approx 7,41$$

$$\alpha \approx 91,7\text{Å} \quad \beta \approx 104,9\text{Å} \quad \gamma \approx 89,9\text{Å}$$



**Figure 3 :** Structure de la Kaolinite

### III.5.2.Substitution dans la kaolinite

La composition des minéraux de la famille de la kaolinite est relativement constante. Ce qui indique que les kaolinites naturelles présentent relativement peu de substitutions, Range et al. (1969) signalent de faibles échanges  $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$  en couche tétraédrique. En ce qui concerne les substitutions octaédriques le fer peut se substituer à l'aluminium [53].

### III.5.3.Sites d'adsorption de la kaolinite

La kaolinite présente deux types de sites pouvant éventuellement interagir avec les ions présents dans la solution.

Le premier type correspond aux sites d'échange, présents sur les surfaces basales (5 à 15 meq/100g).

Le second type de site est situé sur les bordures des cristaux, là où les liaisons sont rompues. Il s'agit de groupements hydroxylés de type silanol ( $\equiv\text{SiOH}$ ) et aluminol ( $\equiv\text{AlOH}$ ).

### III.6.Les principaux usages industriels du kaolin

A partir de leurs propriétés physico-chimiques, le kaolin présente plusieurs applications industrielles. Les principales utilisations sont regroupées dans le tableau 5 suivant : [56]

**Tableau 5** : Les principaux usages industriels du Kaolin.

Rôle	Utilisation
Couchage	Couchage de papier, peinture, encre
Charge	Charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum
Matière première	Catalyseur, fibre de verre, ciment, l'industrie du bâtiment, céramiques, plâtre, filtre, émaux, fonderies, production des composés chimique d'aluminium, production des zéolites

Diluant, adsorbant ou transporteur	Polissage, vecteur de médicament, engrais, insecticide, détergents, produits pharmaceutique, produit de beauté, tannerie de cuirs.
------------------------------------	--

### III.7. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales: leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption et leur possibilité d'échange ionique.

#### III.7.1. La surface spécifique

La surface spécifique est définie comme étant le rapport entre la surface de l'ensemble des grains solides constituant l'échantillon et sa masse. Elle est relativement importante vu que le diamètre des particules est petit (inférieur à  $2\mu\text{m}$ ). Le tableau 6 regroupe quelques valeurs de surface spécifique [57].

**Tableau 6 :** Quelques valeurs de surface spécifique des principaux minéraux argileux:

Kaolinite	10-20 $\text{m}^2/\text{g}$
Montmorillonite	700-840 $\text{m}^2/\text{g}$
Illite	65-100 $\text{m}^2/\text{g}$
Chlorite	800 $\text{m}^2/\text{g}$

#### III.7.2. Capacité d'échange cationique(CEC)

La CEC d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés par une masse donnée d'argile. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalent par 100g d'argile. Cette caractéristique dépend de la nature de l'argile (type d'argile), de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. Le tableau 7 donne les capacités d'échanges cationiques des argiles [58].

**Tableau 7 :** Capacité d'échange cationique des argiles

Minerai	CEC (meq/100g)
Kaolinite	5-15
Montmorillonite	80-150

Illite	10-40
Chlorite	10-40

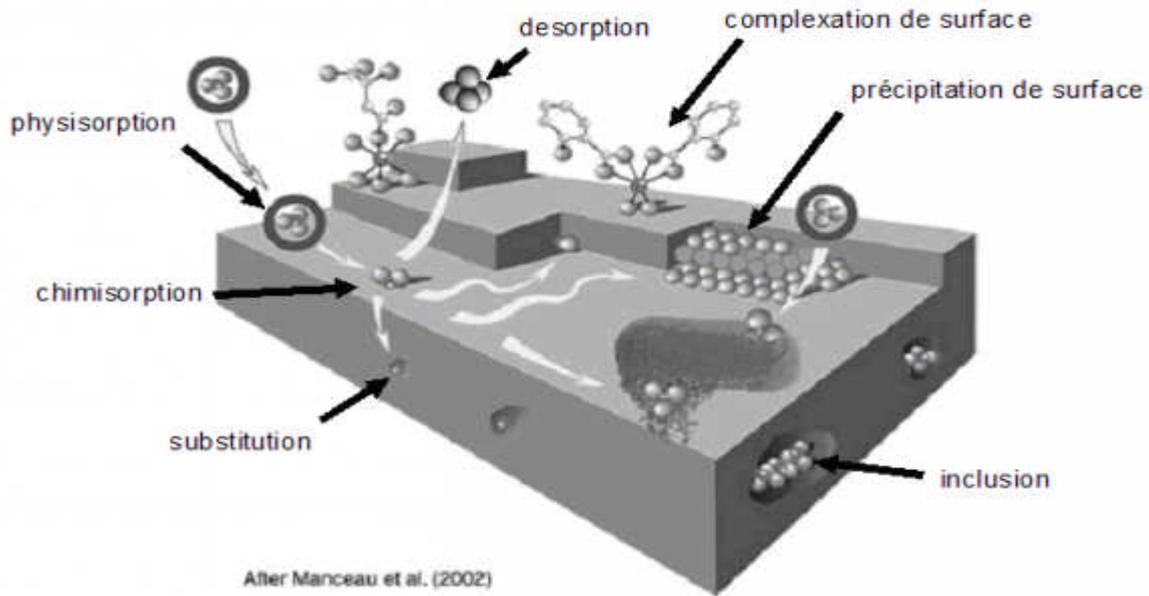
### III.7.3.Rétention des métaux lourds par des argiles

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années.

Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'élément par une surface solide comme le représente la figure 4.

Ces mécanismes sont:

- **La précipitation:** C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxyde, de carbonates, de phosphates ou de sulfures.
- **Complexation de surface :** On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) ; ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.
- **Adsorption :** C'est la fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide, on constate deux type d'adsorption: chimisorption et physisorption.
- **Substitution dans le réseau cristallin:** Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin ; sa charge et sa taille doivent alors être similaires.
- **Inclusion:** Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non bouchés lors de la croissance des minéraux. Cela peut être sous forme dissoute ou solide. [59]



**Figure 4:** Les différentes rétentions des métaux par des argiles

### III.8. Application des argiles dans le domaine de l'environnement

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse. Les propriétés d'adsorption varient selon la nature de l'argile, en particulier selon la capacité d'échange cationique. On donne ci-dessous quelques domaines d'applications illustrant le rôle des argiles:

- Dans le transport des polluants organiques (pesticides, herbicides) dans les sols.
  - Dans le piégeage biologique des métaux lourds toxique. En particulier, elles réduisent les effets toxiques pour différents métaux (Cd, Pb, Hg, Cu, Ni).
  - Dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci.
  - Dans la conception de barrière d'étanchéité dans les décharges.
  - Dans les problèmes de santé.
  - Absorbe les impuretés et les autres substances toxiques, c'est la raison pour laquelle elle est employée pour éliminer le goût désagréable de certaines huiles médicinales.
- [60]

# ***PARTIE II***

---

## ***ÉTUDE EXPÉRIMENTALE***

---

# *Chapitre I*

---

## *Méthodes d'analyses et réactifs utilisés*

---

**I.1.matériels utilises :**

- **Tamiseuse** : l'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque FRITSCH équipée d'une série de tamis AFNOR de différentes dimensions.
- **pH-mètre** : le pH et la température des solutions aqueuses de nitrate de plomb ont été contrôlées à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque HANNA Ph211 muni d'une électrode en verre pour la mesure du ph et d'une sonde pour la mesure de la température.
- **Balance** : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision égale a  $\pm 0,0001$ g.
- **Plaque chauffante** : le chauffage et l'agitation des solutions ont été réalisés sur des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque HEIDOLPH MR HEI-STANDARD. La vitesse d'agitation a été fixée à 300 tr/min.
- **Centrifugeuse** : la séparation du mélange (solution de nitrate de plomb, argile) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque HETTICH ZENTRIFUGEN EBA20. La vitesse de centrifugation a été fixée à 5000tr/min pendant 4 min.
- **Conductimètre** : la conductivité de l'eau distillée a été mesurée avec un conductimètre a affichage numérique de marque INOLAB. Elle est comprise entre 1,9 et 2,5  $\mu$ Sm.
- **Four** : le traitement thermique des deux poudres (KCM, KCA), est réalisé dans un four de marque NABERTHERME, muni d'un système de contrôle de température. Les échantillons ont été introduits dans le four, mis dans des creusets en porcelaine et chauffés directement sous air ambiant avec une vitesse de chauffage de 10°C/min et un palier de 1h a la température finale de 400 C°.

**I.2.Produits utilisés :****I.2.1. Adsorbant :**

Les adsorbants utilisés dans notre étude et le kaolin naturel ainsi que le kaolin traité thermiquement, provenant de France.

**I.2.2.Adsorbat :**

Nous nous sommes intéressés dans notre étude à l'adsorption de plomb en solution  $Pb^{2+}$  sous forme de nitrate de plomb ( $Pb(NO_3)_2$ ) de pureté 99%, dont nous donnons dans le tableau suivant quelques caractéristiques physiques et chimiques. [61]

**Tableau 8:** Quelques propriétés physiques et chimiques de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

nom	aspect	Masse atomique (g/mol)	odeur	Point de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	densité	solubilité	Indice de danger
Nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Solide blanc	331,20	inodore	470	4,53	Très soluble dans l'eau, l'alcool et l'ammoniaque	Toxique dangereux pour l'environnement

### I.3. Caractérisation physico-chimique de l'adsorbant :

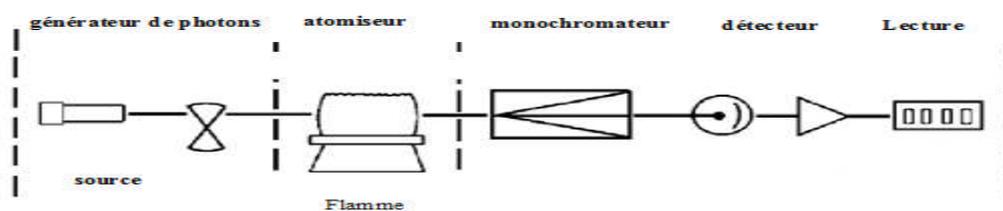
Plusieurs méthodes d'analyses ont été utilisées pour caractériser nos adsorbants : la diffraction aux rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB). La surface spécifique de notre échantillon a été déterminée par la méthode B.E.T.

### I.4. Méthodes de caractérisation :

#### I.4.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (S.A.A.) :

La spectrométrie d'absorption atomique repose sur l'absorption par les éléments à l'état atomique d'un rayonnement issu d'une lampe à cathode creuse ou à décharge. Compte tenu de la nature discrète des niveaux d'énergie des atomes, la source lumineuse doit contenir l'élément à analyser ; ainsi son spectre d'émission correspond exactement au spectre d'absorption de l'élément à analyser. Autrement dit, les photons issus de la lampe remplissent les conditions de résonance pour les atomes « cible » donc induisent des transitions électroniques ce qui provoque l'absorption. [62]

Le principe est schématisé sur la figure suivante :



**Figure 5:** Principe de fonctionnement de la SAA.

La source de lumière délivre un rayonnement constitué des raies caractéristiques de l'élément qui la compose donc de l'élément à analyser. Le faisceau lumineux tombe ensuite sur une flamme ou un four en graphite dans lequel se trouvent les atomes « cible ». Malgré la température élevée, la très grande majorité de ceux-ci sont restés à l'état fondamental. Sous

l'effet du rayonnement et puisque la condition de résonance est remplie, des atomes passent de l'état fondamentale à un état excité ; une partie du rayonnement est ainsi absorbé.

Le monochromateur sert à sélectionner une bande de longueur d'onde ou d'énergie au centre de laquelle on veut travailler. Sa présence est indispensable puisque l'on peut être amené à changer de raie caractéristique pour un même élément ou à analyser un autre élément ; bien sûr, il faut dans ce dernier cas changer la source lumineuse.

Enfin un détecteur, le plus souvent un tube photomultiplicateur, mesure l'intensité transmise. Le principe de l'analyse quantitative est exactement le même que pour la spectrométrie UV/visible ou la spectrométrie infrarouge.

L'absorbance est la grandeur plus utile puisqu'elle est proportionnelle à la concentration en espèce absorbante dans le domaine de validité de la loi de *Beer-Lambert* [62].

$$A = \log I_0/I = \sum_i^n \varepsilon_{\lambda,i} \cdot K \cdot C_i$$

Ou:

**A**: désigne l'absorbance;

**I<sub>0</sub>**: intensité du rayonnement incident.

**I**: intensité du rayonnement transmis.

**ε**: Le coefficient d'adsorption qui est une constante et pour une espèce absorbante et une transition données (l/mol.cm) ;

**K**: est la longueur du trajet optique dans la zone où se trouve l'espèce absorbante (longueur de flamme ou du four en graphite) (cm) ;

**C**: la concentration molaire de l'espèce absorbante (mol/l).

**λ**: longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

#### **I.4.1.1. Dosage par absorption atomique :**

Dans la pratique, on réalise une courbe d'étalonnage avec une gamme étalon. Pour les concentrations faibles (quelques mg/l en générale), l'absorbance est proportionnelle à la concentration (la loi de *beer-Lambert* est suivie) et on obtient une droite. Il suffit ensuite de mesurer l'absorbance d'une solution inconnue pour déduire sa concentration en analyte. [62]

#### **I.4.2. Diffraction des rayons X (DRX) :**

La structure des argiles a été caractérisée par diffraction des rayons X, qui est une méthode d'analyse non destructive utilisée en générale pour déterminer la structure cristalline d'un échantillon. Les analyses de diffraction de rayon X ont été effectuées sur un appareil de type

X pert Pro Panalytical en utilisant la raie K du cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . Les diffractogrammes ont été enregistrés de  $5^\circ$  à  $80^\circ(2\theta)$  avec un pas de  $0,01^\circ$ .

### I.4.3.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [63].

Les spectres des échantillons analysés ont été obtenus grâce à un spectromètre SHIMADZUE FTIR 8400S, sur une gamme de  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$

Les analyses ont été faites sur des échantillons préparés après broyage et mélange intime avec une poudre de KBr.

### I.4.4.Microscopie Electronique a Balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié [64]. Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type Quanta 200. Les échantillons analysés ont été dispersés sur une pastille dont la surface est adhésive.

### I.4.5 Mesure texturales (méthode B.E.T) :

La surface spécifique, le volume poreux des différents adsorbants utilisés aux cours de cette étude ont été déterminés par la méthode de B.E.T (*Brunauer, Emmett, et Teller*) dont la forme linéaire est la suivante :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Avec :

$V_{ads}$  : volume de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant sous la pression  $P$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) ;

$P_0$  : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température de l'expérience (mm Hg)

$V_m$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface d'un solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbant.

$C$  : constante caractéristique du système gaz- solide avec :  $C = e^{\frac{E_1 - E_L}{R \cdot T}}$

Ou :

$E_1$ =chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide.

$E_L$ =chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée.

$R$ =constante des gaz parfaits.

$T$  : température absolue(K).

L'équation de B.E.T n'est généralement applicable que sur certain domaine de pression relatives (entre 0.05 et 0.35) ou les courbes théoriques et pratiques se concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide)

Le graphe  $\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$  donne la pente  $\alpha = \frac{C-1}{C.V_m}$  et l'ordonnée à l'origine  $\beta = \frac{1}{C.V_m}$

On peut alors déterminer graphiquement les valeurs de  $V_m$  et  $C$ .

( $V_m=1/\alpha+\beta$  et  $C=1/\beta.V_m$ ). Connaissant  $V_m$  on peut déterminer la surface spécifique BET ( $S_{BET}$ ) à partir de la relation :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_m}$$

Avec :

$N$  : Nombre d'Avogadro= $6,023.10^{23}$  mol<sup>-1</sup> ;

$V_m$  : Volume molaire de l'azote (22414cm<sup>3</sup>/mol) ;

$\sigma$  : la surface occupée par une molécule de vapeur

(Pour l'azote a 77,35 K, la valeur admise de  $\sigma$  est de 16,2 Å<sup>2</sup>)

$$S_{BET} = 4,356 V_m$$

Le volume poreux totale ( $V_p$ ) pour  $P/P_0$  donne (cm<sup>3</sup>/g) est donne par l'équation suivante :

$$V_p = \frac{M.V_{ads}}{\rho.V_m}$$

Avec :

$\rho$  : Masse volumique de l'azote (0,808 g/cm<sup>3</sup>) ;

$M$  : Masse molaire de l'azote (28,0134 g/mol) ;

$V_p = 0,0015468 \cdot V_{ads}$ .

### **I.4.5.1 Technique expérimentale :**

L'adsorption d'azote par la méthode statique est menée dans un appareil volumétrique appelé « Micromeritics accusorb ».

Avant toute mesure d'adsorption, les échantillons ont été dégazés à 200°C pendant 14 heures sous  $10^{-9}$  Pa. Cette préparation a pour but de débarrasser la surface des solides de toutes les espèces ( $H_2O$ ,  $CO_2$  ...) retenues par adsorption physique et de permettre ainsi d'avoir des mesures reproductibles. La cellule d'adsorption contenant le matériau adsorbant est immergée dans un bain cryogénique contenant de l'azote liquide. Ainsi, les tests d'adsorption ont été réalisés à la température de l'azote liquide (77K).

## **I.5. Application des argiles dans l'adsorption du plomb :**

### **I.5.1. Préparation des solutions :**

La solution mère de concentration en  $Pb^{2+}$  égale à 1g/l, a été préparée en faisant dissoudre 1,5418g de  $Pb(NO_3)_2$  dans un litre d'eau distillée.

Le pH de la solution est entre 5 et 6.

Des solutions de concentrations (20, 40, 60, 80 mg/l) ont été préparées par dilution de la solution mère dans de l'eau distillée.

### **I.5.2. Protocole expérimental :**

Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des béchers, protégés contre la contamination de nos solutions par d'autres éléments.

Une certaine quantité des argiles est introduite dans le bécher avec 50ml de la solution de  $Pb(NO_3)_2$  à une concentration donnée  $C_i$  (mg/l).

Le mélange hétérogène est soumis à une agitation magnétique permanente à l'aide d'un barreau magnétique, sur une plaque chauffante, afin d'assurer le contact entre l'absorbât et l'absorbant.

Après un temps d'agitation donné ; un volume de la solution est prélevé et centrifugé à 5000tr/min pendant 4 minutes. La concentration résiduelle est suivie par spectrométrie d'adsorption atomique(S.A.A), après établissement d'une courbe d'étalonnage.

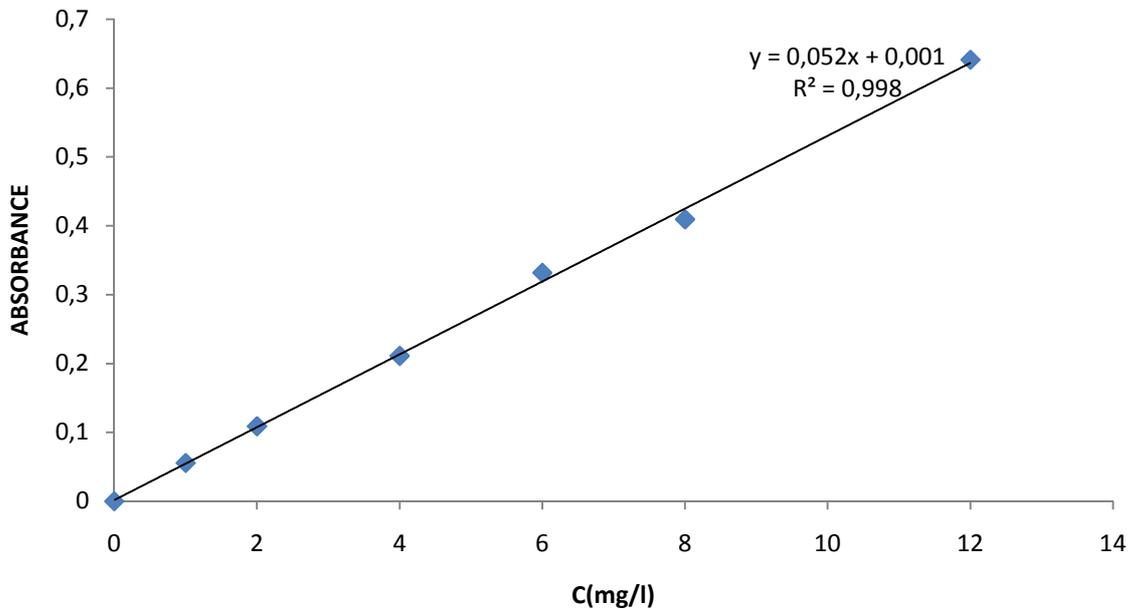
L'adsorption a été effectuée à différentes paramètres tel que le temps, la quantité d'argile par rapport au volume de la solution et la concentration initiale de plomb.

### **I.5.3. Méthode de dosage :**

Les concentrations inconnues sont déterminées en se servant de l'équation obtenue à partir de la courbe d'étalonnage, représentant l'absorbance en fonction de la concentration.

### I.5.3.1 Préparation des solutions étalon :

Les solutions étalon de concentration variant de 0,5 à 15 mg/l, ont été préparées par dilutions d'une solution mère de concentration égale à 1000 mg/l en  $Pb^{2+}$  et analysées par S.A.A.



**Figure 6 :** Représentation de la courbe d'étalonnage déterminée.

### I.5.3.2 Calcul de la quantité adsorbée à l'instant $t$ ( $q_t$ ) :

La quantité ( $q_t$ ) en  $Pb^{2+}$  fixée à l'instant  $t$  sur l'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{C_i - C_t}{m} \cdot V \cdot 10^{-3}$$

Avec :

$q_t$  : Quantité de  $Pb^{2+}$  fixée à l'instant  $t$  par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

$C_i$  : concentration initiale de la solution de  $Pb^{2+}$ .

$C_t$  : concentration résiduelle de la solution au temps  $t$ .

$V$  : volume de la solution (ml).

$m$  : Masse de l'adsorbant (g).

**I.5.3.3. Détermination du taux de plomb éliminé (% élim) :**

Il est déterminé par la relation suivante :

$$\%élim = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

Avec:  $C_e$ : Concentration résiduelle du plomb à l'équilibre [65].

## *Chapitre II*

---

# *Résultats et discussion*

---

Le but de cette partie est d'étudier les phases minéralogiques, la nature des groupements fonctionnels, les mesures texturales de nos adsorbants.

Ensuite l'étude de l'adsorption du  $Pb^{2+}$  choisie comme un métal polluant pour l'environnement sur les différents adsorbants.

Ainsi nous présentons les résultats de l'influence de certains paramètres sur l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les argiles, à savoir le temps de contact, la concentration initiale du  $Pb^{2+}$  et le rapport  $m_{ar}/V_{solution}$ .

## II.1.Caractérisation des argiles

### II.1.1.Analyse structurale par (DRX)

Cette analyse permet la caractérisation des différentes phases minéralogiques qui constituent les argiles étudiées. Les spectres de DRX pour différentes argiles sont représentés sur les figures 7, 8, 9,10:

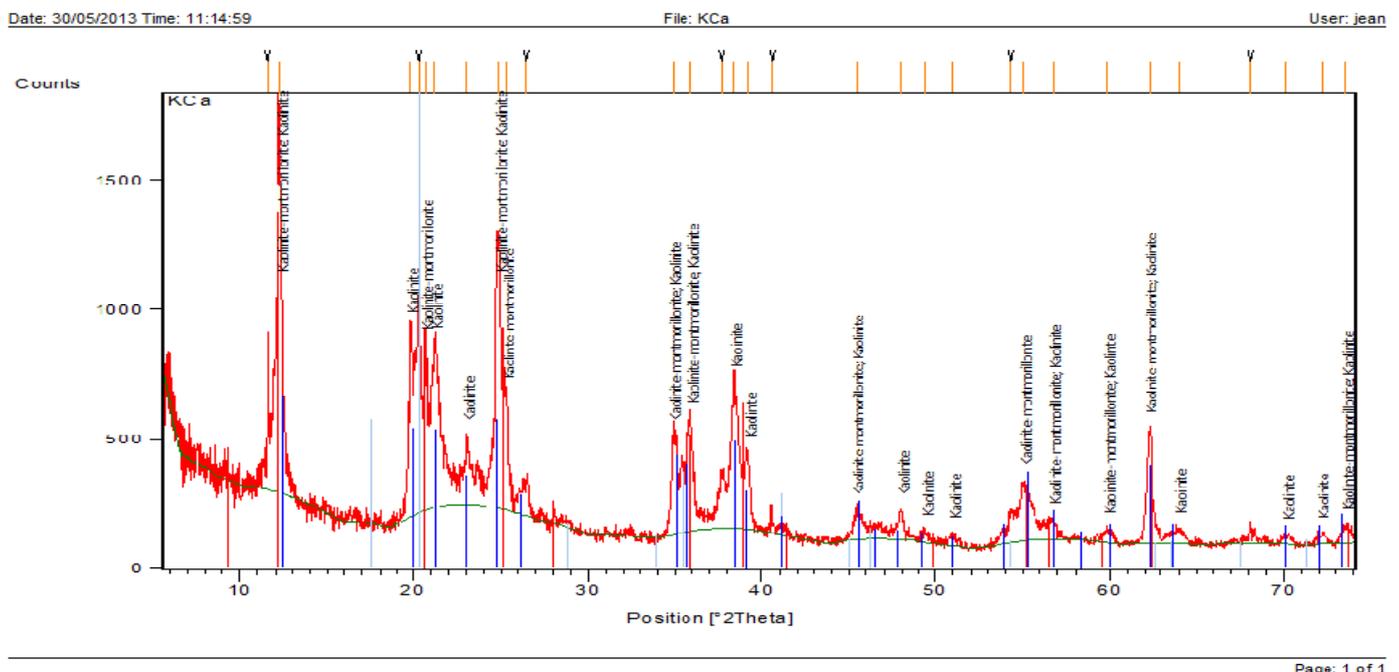
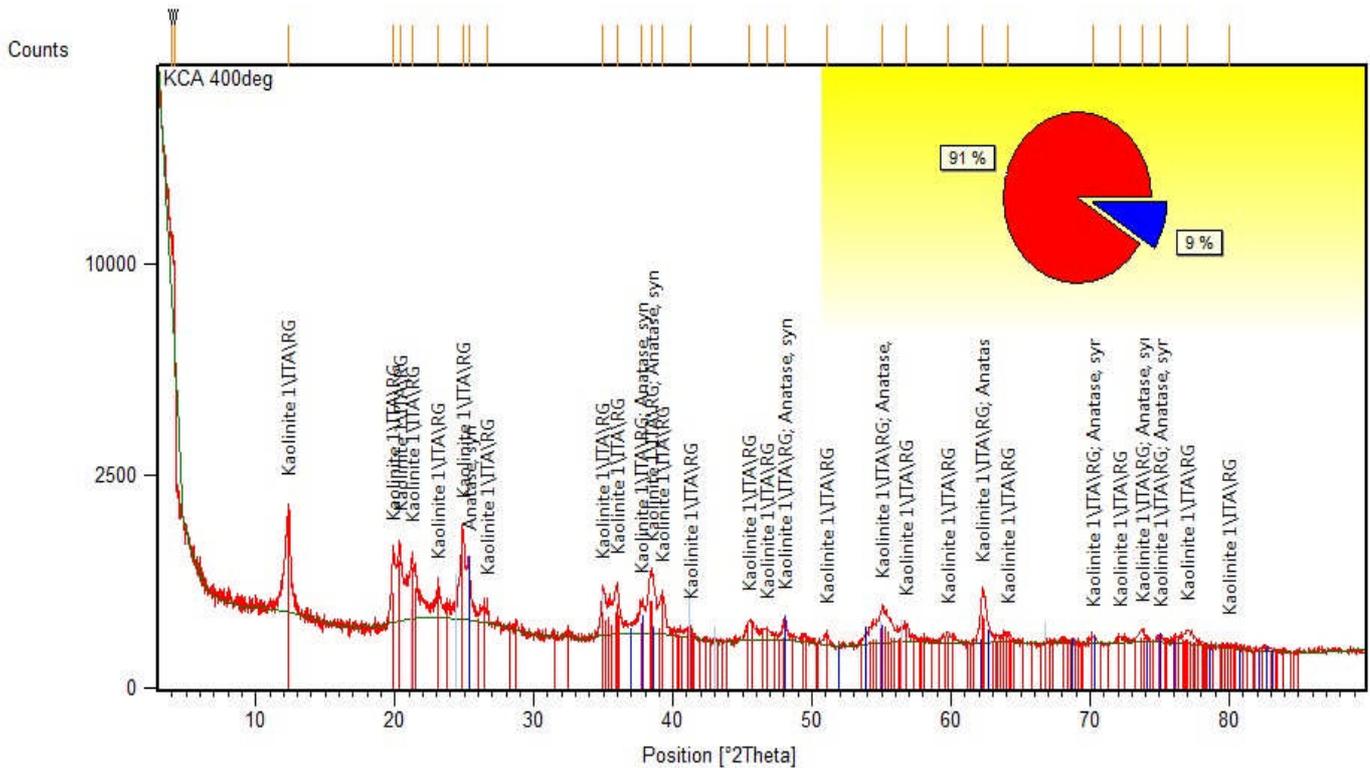


Figure 7: Présentation du spectre DRX de Kca



**Figure 8:** Présentation du spectre DRX de Kca (400 C°).

Le spectre de DRX de l'argile minérale Kca représenté par la figure 7 révèle des pics très intenses relatifs à deux phases mineralogiques, la Kaolinite montromolinite de formule chimique :  $\text{Na}_{0,3}\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et la Kaolinite :  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ .

Le traitement thermique de cette dernière à 400° fait transformer la première phase minéralogique en kaolinite comme la montre la figure 8.

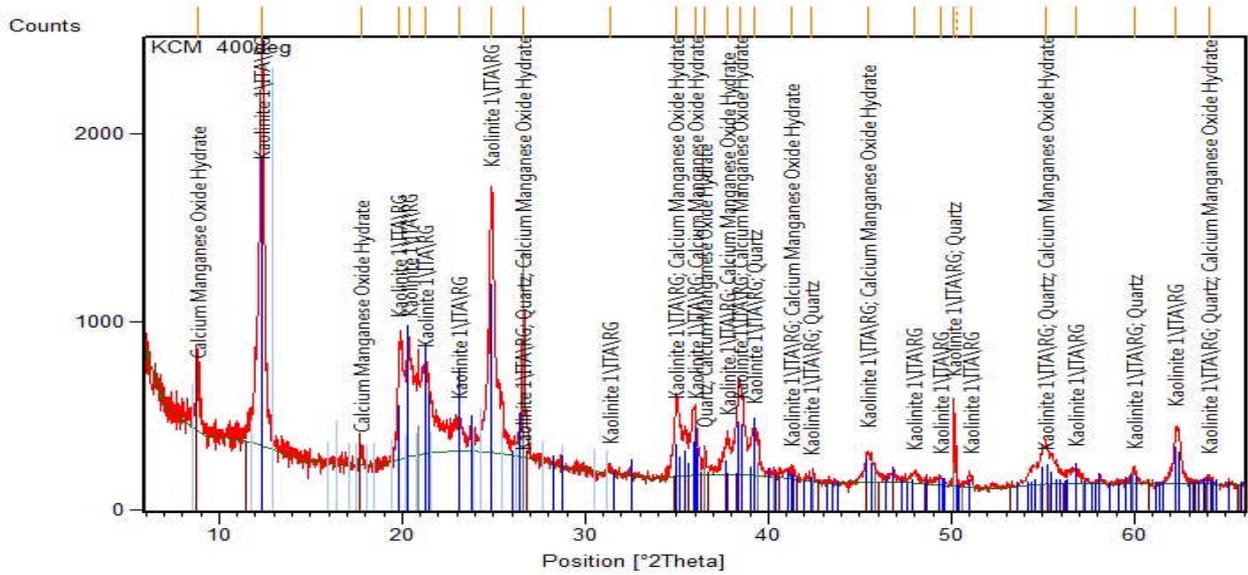
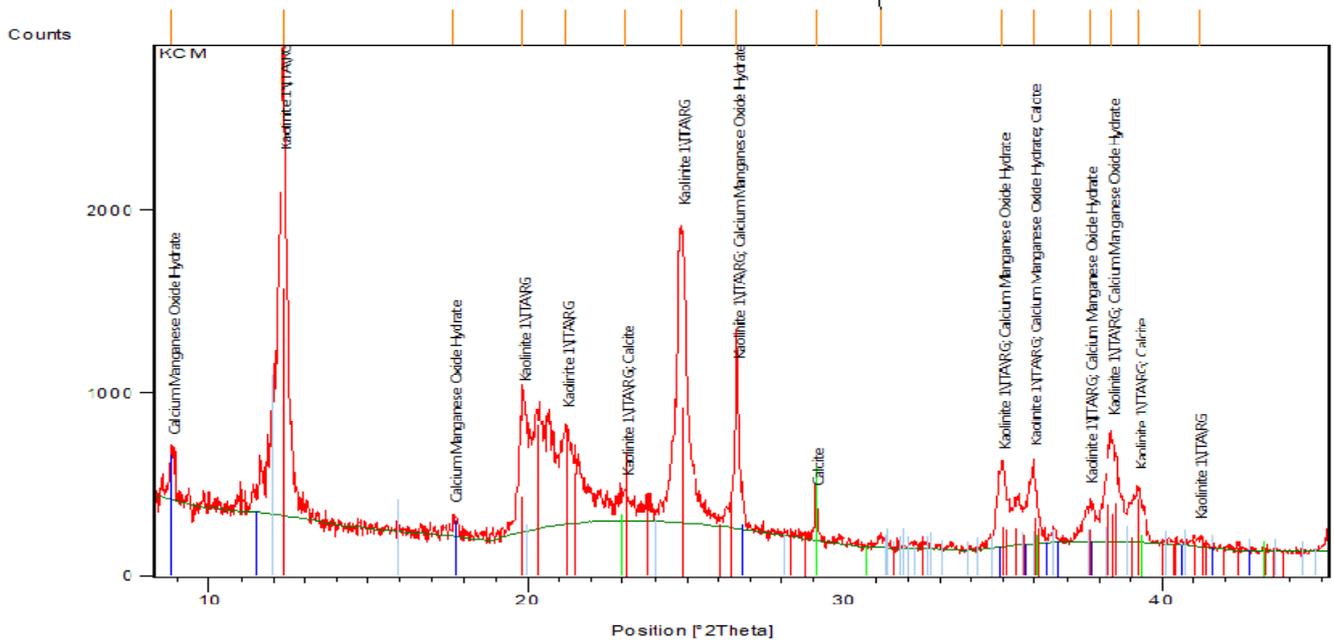


Figure 9: Présentation du spectre de DRX de Kcm 400 C°.

Date: 03/05/2013 Time: 11:07:48

File: KCM

User: jean



Page: 1 of 1

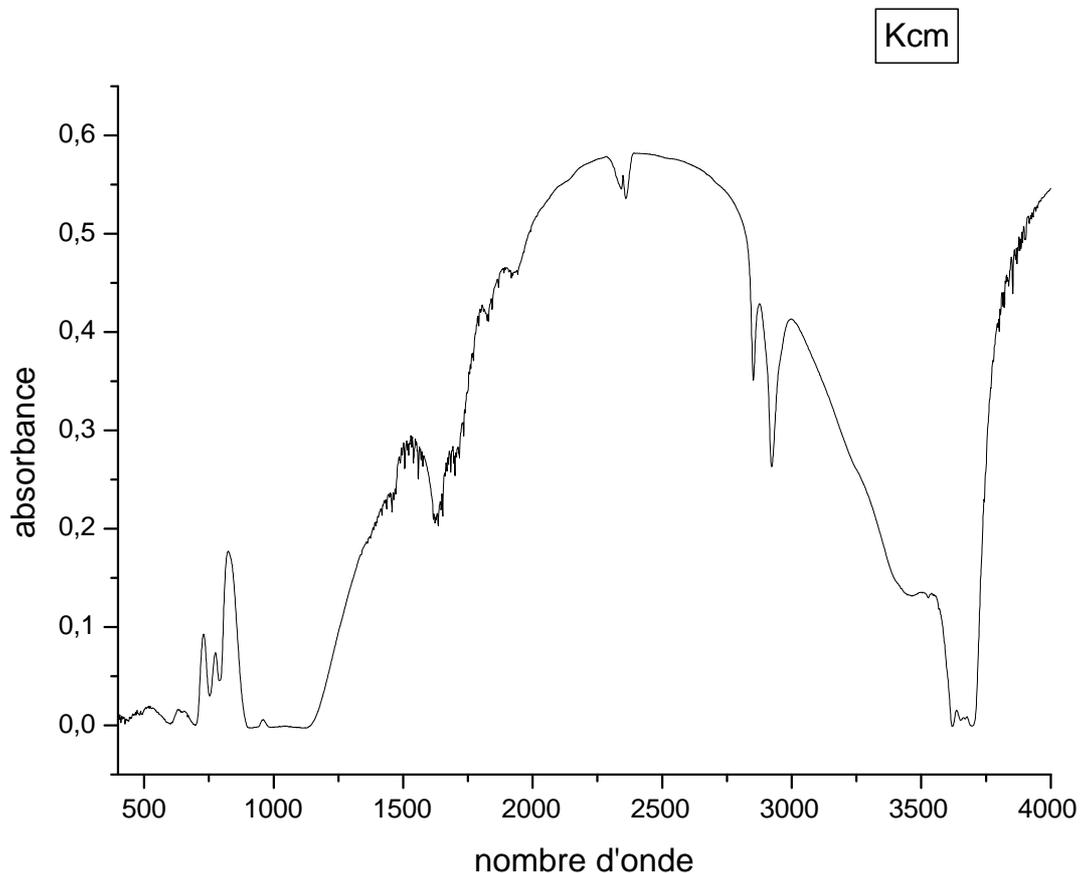
Figure 10: Présentation du spectre DRX de Kcm.

Le spectre DRX de l'argile minéralogique Kcm a mis en évidence la présence d'un pic très intense à l'angle  $2\theta$  égale à  $12,3^\circ$  relatif à la Kaolinite, ainsi que des pics de faible intensité relatifs à la calcite et l'hydroxyde de calcium magnésium hydraté.

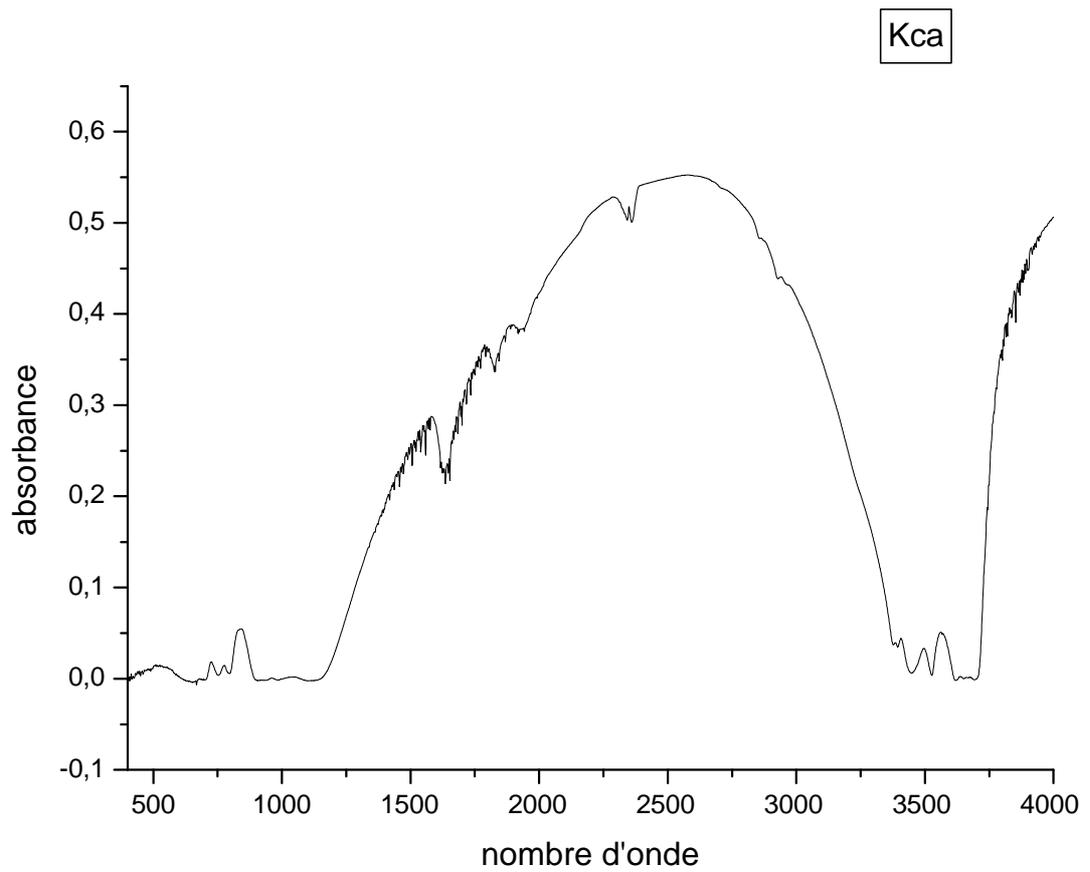
Le traitement thermique de cette argile a transformé la phase minéralogique de cette dernière, car on remarque la disparition des pics relatifs à la calcite.

### II.1.2. Analyse à la spectroscopie infrarouge

L'analyse à la spectroscopie infrarouge nous permet d'identifier les groupements fonctionnels à la surface de l'argile. Les spectres d'analyses infrarouges obtenus pour les deux adsorbants sont représentés sur les figures 11,12 :



**Figure 11:** Présentation du spectre IR du Kcm



**Figure 12:** Présentation du spectre IR du Kca

L'analyse des deux spectres révèle des bandes à :

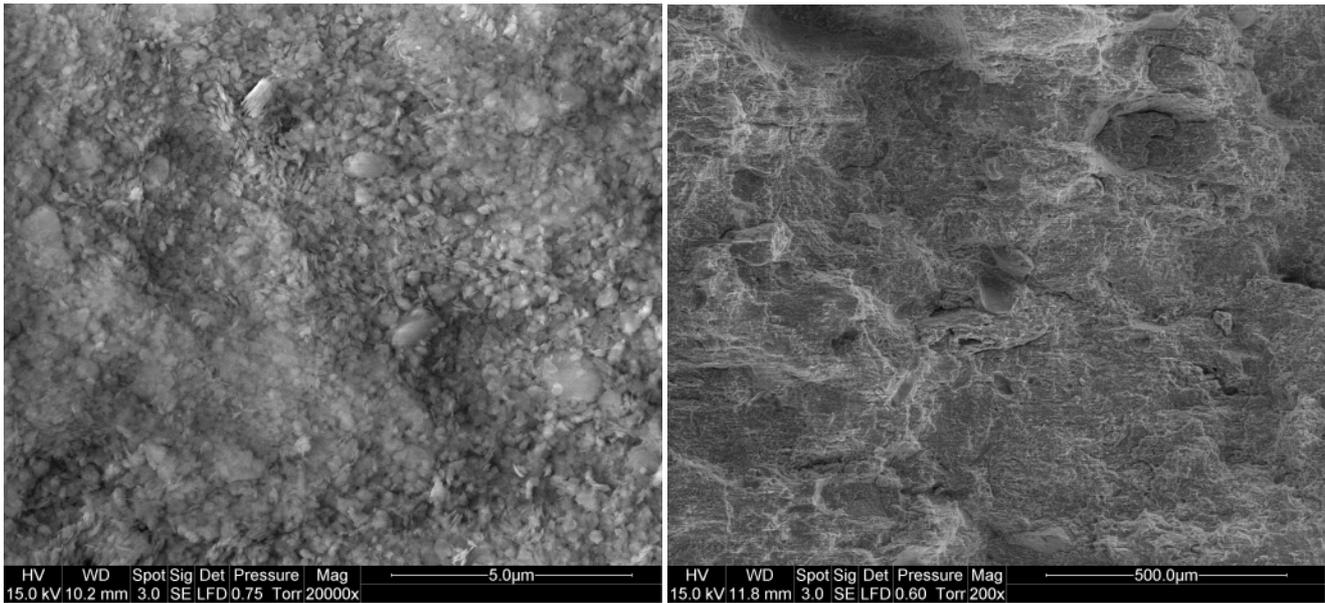
3620 qui représentent les liaisons O-H de constitution

900 qui représentent les liaisons Si-O de déformation

600 qui représentent les vibrations des Al-O

### II.1.3. Analyse par MEB

Le but de cette analyse est de visualiser la morphologie extérieure des deux adsorbants (Kcm et Kca). Les images obtenues sont représentées sur les figures 13, 14 :



**Figure 13:** Observation de la surface de Kca par MEB.

**Figure 14:** Observation de la surface de Kcm par MEB.

L'analyse comparative des deux figures confirme la porosité et la surface externe importante du Kca par rapport à Kcm. Ce résultat est confirmé par les analyses de BET.

#### II.1.4. Mesures texturales

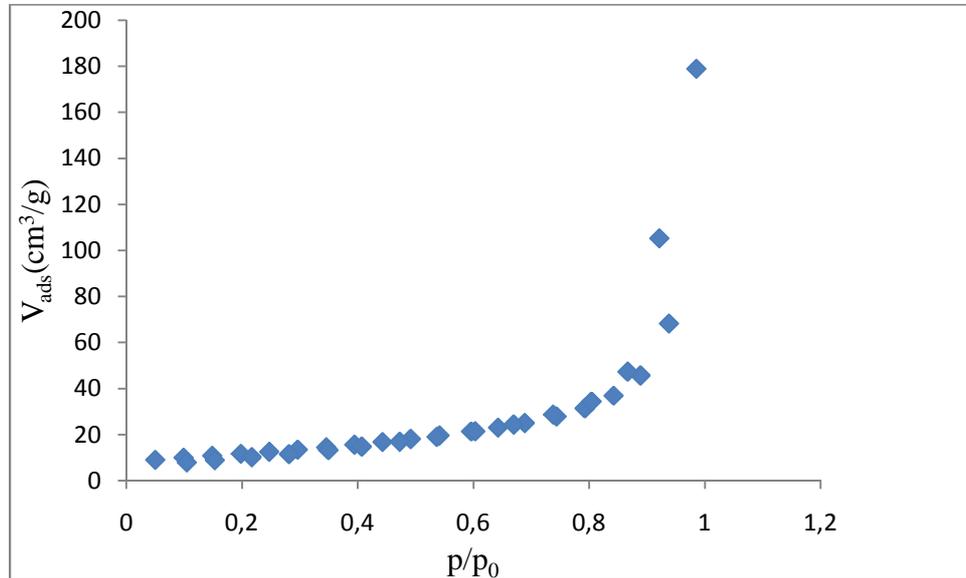
La connaissance de la texture d'un matériau est importante en adsorption. En effet, la capacité d'adsorption est liée à la surface active disponible ainsi qu'au nombre, à la forme et dimensions des pores du matériau. Les grandeurs utilisées pour caractériser la texture d'un solide sont :

- La surface spécifique
- Le volume poreux
- La distribution des pores
- La forme et la taille des pores

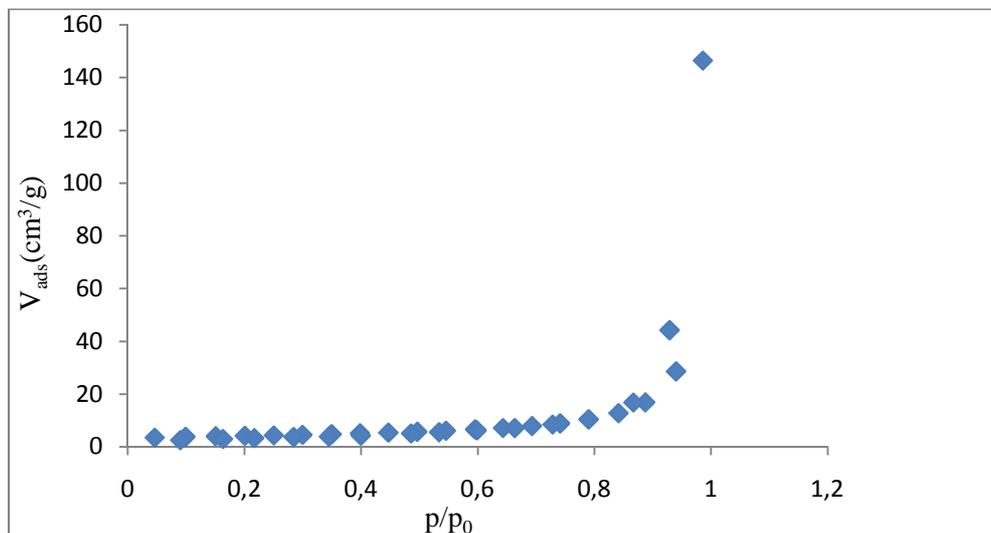
Dans notre étude, les mesures texturales des deux matériaux adsorbants (Kca et Kcm) seront limitées uniquement à la surface spécifique BET, au volume poreux total, à la surface et au volume microporeux. Cela est dû au manque des résultats d'isotherme de désorption de l'azote à sa température de liquéfaction (77K).

### II.1.4.1. Isotherme d'adsorption d'azote à 77K

Les courbes d'adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (77 K) sont représentées sur les figures 15, 16 :



**Figure 15:** Isotherme d'adsorption d'azote par Kca



**Figure 16:** Isotherme d'adsorption d'azote par Kcm

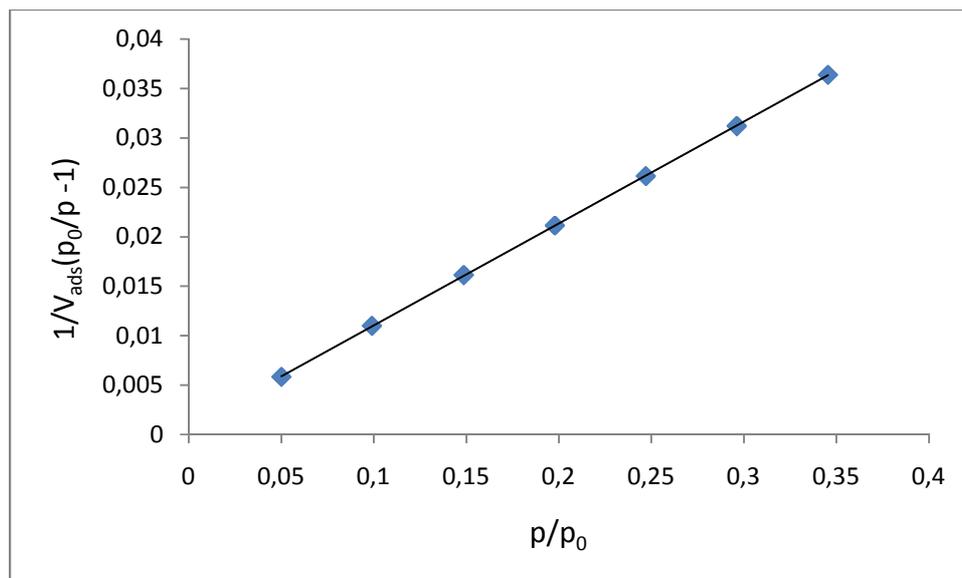
La forme des isothermes d'adsorption obtenues sur les deux matériaux s'apparentent au type III de la classification de l'IUPAC. Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants poreux. Toutefois pour des raisons techniques on n'a pas pu réaliser la courbe de désorption pour étudier son allure afin de se prononcer sur la forme des pores.

### II.1.4.2. Détermination de la surface spécifique

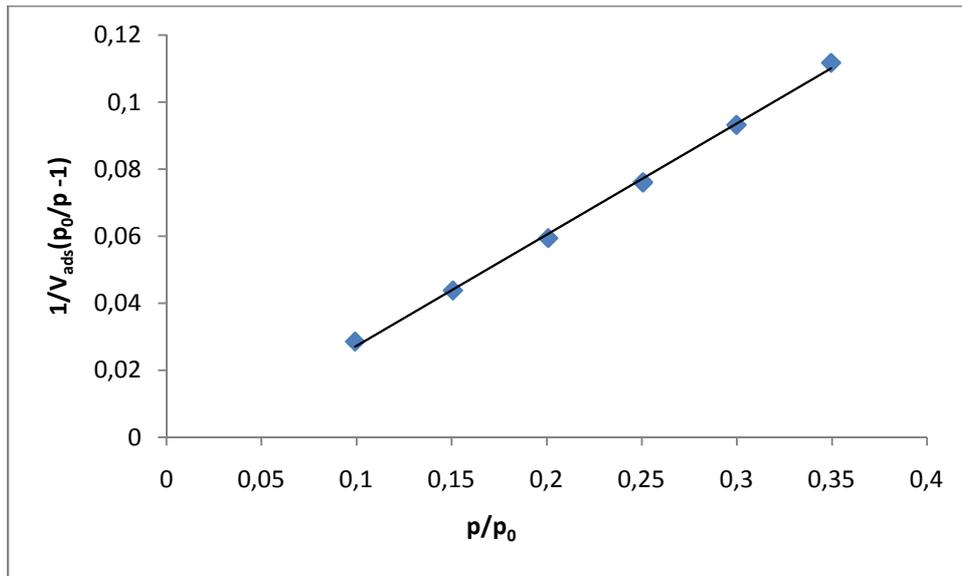
L'équation BET pour l'adsorption de l'azote sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé. L'équation du BET s'écrit sous la forme :

$$\frac{p}{V_{ads}(p_0 - p)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C - 1}{C \cdot V_m} \cdot \frac{p}{p_0}$$

A partir du graphe de  $\frac{p}{V_{ads}(p_0 - p)}$  en fonction de  $\frac{p}{p_0}$  on obtient une droite de pente  $\alpha$  et d'ordonnée à l'origine  $\beta$  permettant de déterminer les constantes  $V_m$  et  $C$  et donc la surface spécifique.



**Figure 17:** Courbe du BET obtenue à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77K sur Kca



**Figure 18:** Courbe du BET obtenue à partir de la courbe d’adsorption de l’azote à 77K sur

Kcm

$$\alpha = \frac{C-1}{V_m \cdot C} \quad \beta = \frac{1}{V_m \cdot C}$$

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad C = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \quad S_{BET} = 4,356 \cdot V_m$$

Les résultats obtenus à partir des droites sont regroupés dans le tableau 9 :

**Tableau 9:** Représentation des résultats obtenue à partir des droites.

adsorbants	$\alpha$ (pente)	$\beta$ (à l’origine)	C	$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)
<b>Kca</b>	0,103	0,000	1	9,708737	42,2912
<b>Kcm</b>	0,331	-0,005	-65,2	3,0674	13,3619

### II.1.4.3. Détermination du volume poreux total

Un solide poreux peut être caractérisé à partir du volume de la substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores d’un gramme de solide.

Ce volume poreux total est égal au volume d'azote adsorbé à la saturation ( $p/p_0=1$ ), il est exprimé en  $\text{cm}^3$  de liquide par gramme d'adsorbant. Il est estimé en multipliant la valeur du volume obtenue par le coefficient de conversion qui est égal à 0,001547.

A partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77k, on obtient que le volume d'azote adsorbé à la saturation ( $p/p_0=0,985$ ) est égal à  $0,276\text{cm}^3/\text{g}$  pour Kca et égal à  $0,226\text{cm}^3/\text{g}$  pour Kcm.

### II.1.4.4. Etude de la porosité

Afin de mettre en évidence la microporosité des deux adsorbants utilisés au cours de cette étude, on a fait appel à la méthode du diagramme (t-plot) qui consiste à décrire l'épaisseur statistique (t) des couches adsorbées en fonction de la pression relative.

L'estimation de cette épaisseur t est tirée :

Soit de l'équation de Halsey : 
$$t = 3,54 \left[ \frac{-5}{\ln \frac{p}{p_0}} \right]^{1/3}$$

Soit de l'équation de Harkins-jura : 
$$t = \left[ \frac{13,99}{0,034 - \log \frac{p}{p_0}} \right]^{1/2}$$

Dans notre cas, l'estimation de l'épaisseur statistique (t) des couches adsorbées a été calculée en utilisant la relation de Harkins-jura. les résultats obtenus pour Kcm et Kca sont tracés sur la figure 19 :

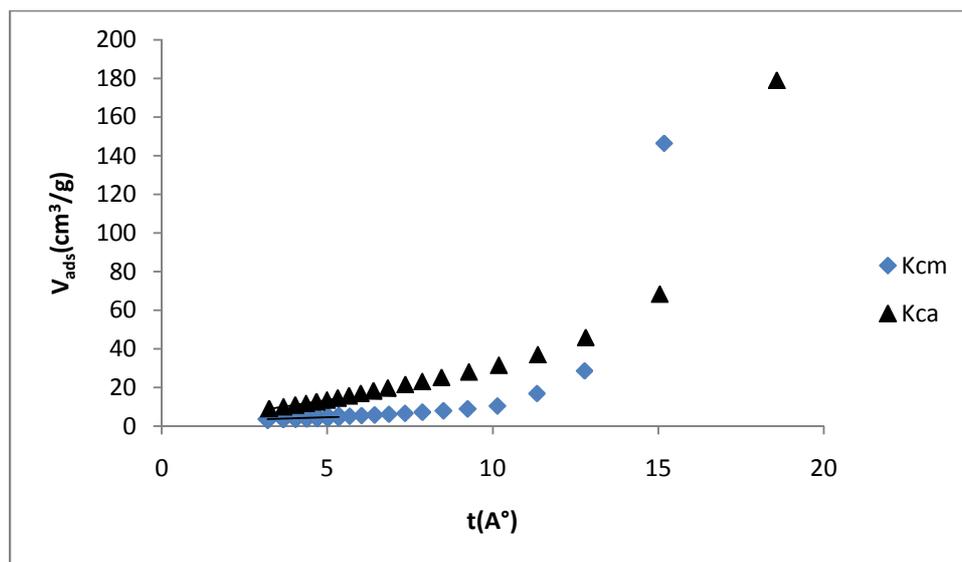


Figure 19: Diagramme t-plot de Kcm et de Kca

En effet, la méthode t-plot lorsqu'elle est utilisée avec la surface BET nous permet de déterminer d'une part, la surface microporeuse et le volume des ultra-micropores d'un solide et d'autre part, la surface externe qui représente la surface des mésopores et de la surface non poreuse.

La surface externe est donnée par la pente de la partie linéaire de la courbe t-plot, dans le domaine  $3,5A^\circ < t < 5A^\circ$ , en multipliant cette pente par 15,47 quant à la surface microporeuse, elle est obtenue en faisant la différence entre la surface totale (BET) et la surface externe. Le volume des ultra-micropores est donné par l'ordonnée à l'origine (dans les conditions STP), pour avoir le volume dans les conditions normales on doit multiplier la valeur du volume obtenue graphiquement par le coefficient de conversion 0,001547. Les résultats obtenus pour les deux adsorbants sont regroupés dans le tableau 10 :

**Tableau 10:** Les résultats BET obtenue pour les deux argiles.

adsorbants	Kca	Kcm
$S_{BET}$	42,291	13,361
Pente(a)	2,635	0,573
$S_{ext}(m^2/g)=a*15,47$	40,763	8,864
Surface microporeuse ( $m^2/g$ )	1,528	4,497
Volume des ultramicropores( $cm^3/g$ )	0,000511	0,002672

## II.2.L'influence de différents paramètres sur l'adsorption

De nombreux paramètres peuvent influencer sur l'élimination du  $Pb^{2+}$  : temps de contact, concentration d'adsorbat etc.

### II.2.1.Effet du temps de contact adsorbant-adsorbat

Toutes les expériences sont réalisées sous ces conditions : agitation 300tr/min, masse d'argile 0,5g, concentration initial du  $Pb^{2+}$  (20mg/l, 40mg/l, 60mg/l, 80mg/l) à température 25C°.

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées du  $Pb^{2+}$  depuis sa mise en contacte jusqu'à l'équilibre. L'évolution de la quantité du  $Pb^{2+}$  fixée en fonction du temps à différentes concentrations initiales du  $Pb^{2+}$  sont représentés sur les figures 20, 21, 22, 23 :

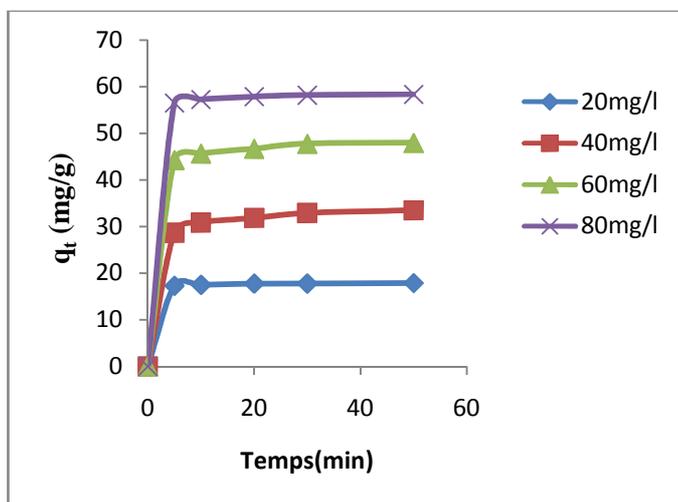


Figure 20: Effet du temps de contact sur la quantité adsorbé du  $Pb^{2+}$  sur Kcm

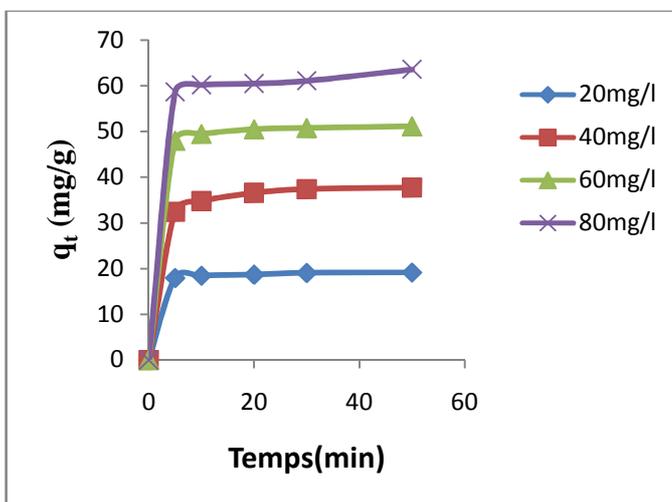


Figure 21: Effet du temps de contact sur la quantité adsorbé du  $Pb^{2+}$  sur Kca

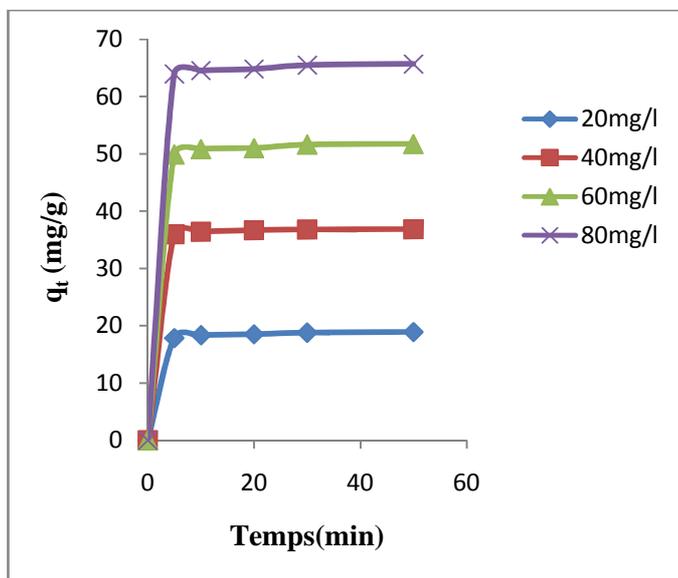


Figure 22: Effet du temps de contact sur la quantité adsorbé du Pb sur Kcm calciné à 400°

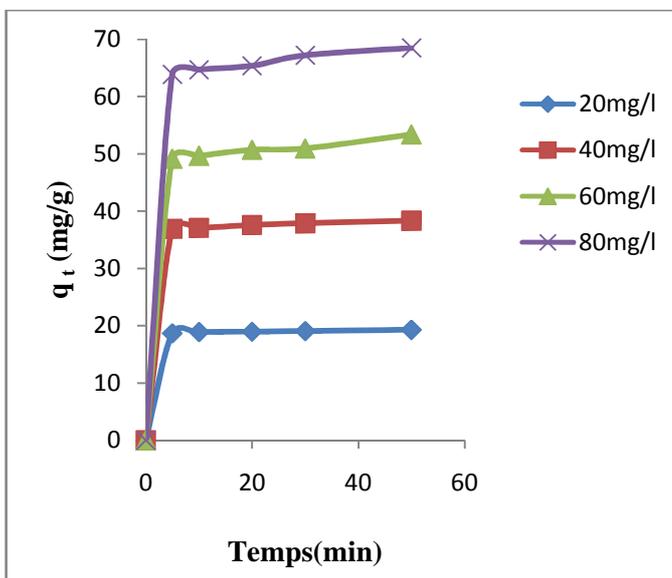
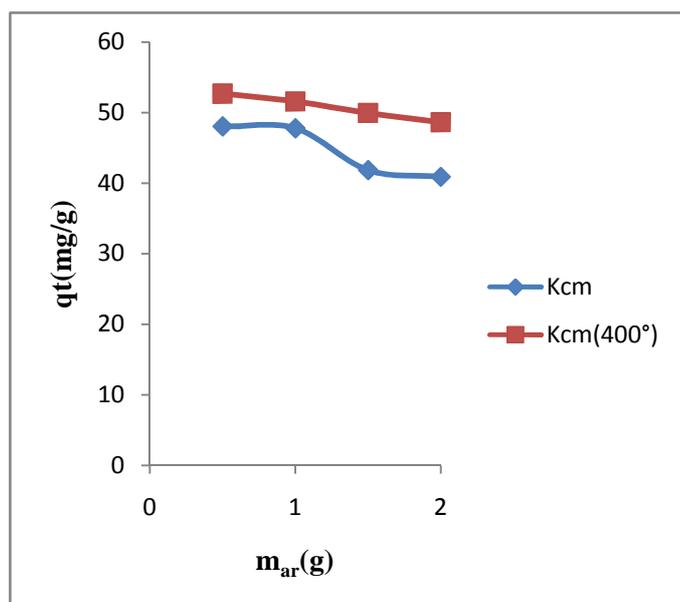


Figure 23: Effet du temps de contact sur la quantité adsorbé du Pb sur Kca calciné à 400°

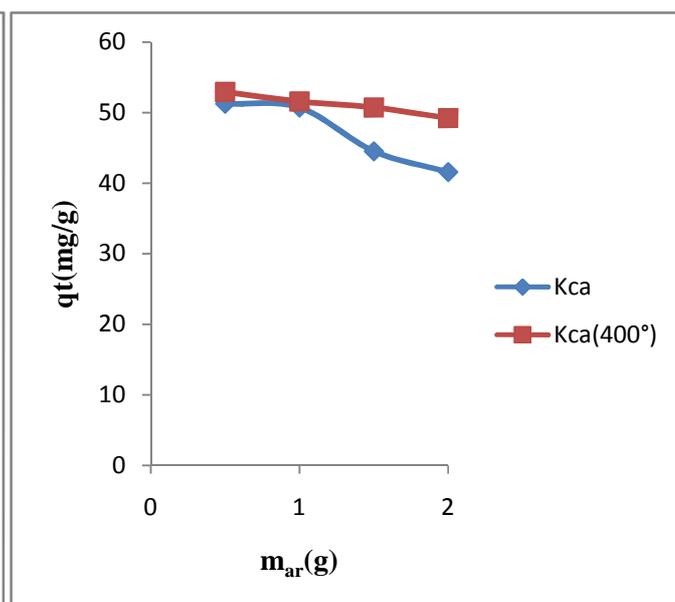
Ces résultats indiquent que le processus d'adsorption est très rapide, car une quantité importante de  $Pb^{2+}$  a été adsorbée au bout de la première tranche de 10 minutes d'adsorption. La grande vitesse d'adsorption est due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface des argiles. Après 10 minutes, la vitesse d'adsorption devient lente due au fait que les sites d'adsorption non occupés deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre le soluté adsorbé et le soluté en solution.

### II.2.2. Effet du rapport $m_{ar}/V_{solution}$

Pour étudier l'influence de la quantité d'argile sur l'adsorption on fixe la concentration initiale du  $Pb^{2+}$  à 60mg/l, le temps à 30 minutes, l'agitation 300tr/min, température 25°C et on fait varier le rapport m/v de 0,5g/l à 2g/l avec un pas de 0,5 g/l. L'évolution de la quantité du  $Pb^{2+}$  en fonction du rapport pour Kcm, Kcm(400°), Kca, Kca(400°) sont représentés sur les figures 24, 25:



**Figure 24:** Effet du rapport  $m_{ar}/V_{solution}$  sur la capacité d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kcm, Kcm(400°).

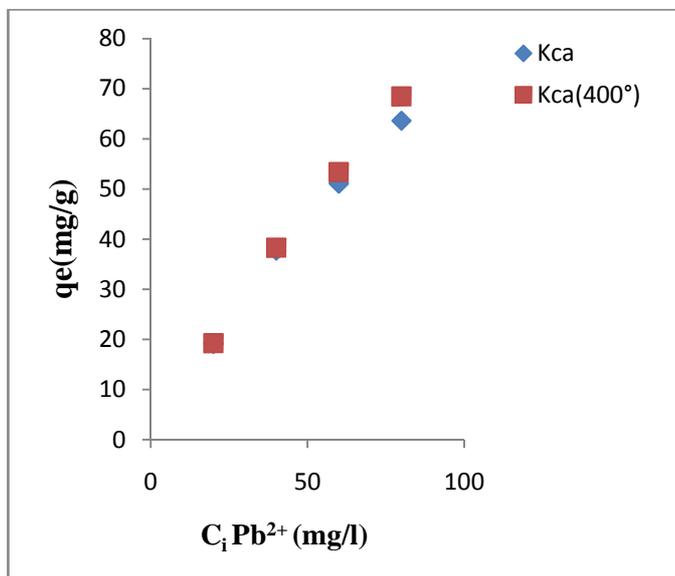


**Figure 25:** Effet du rapport  $m_{ar}/V_{solution}$  sur la capacité d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kca, Kca(400°).

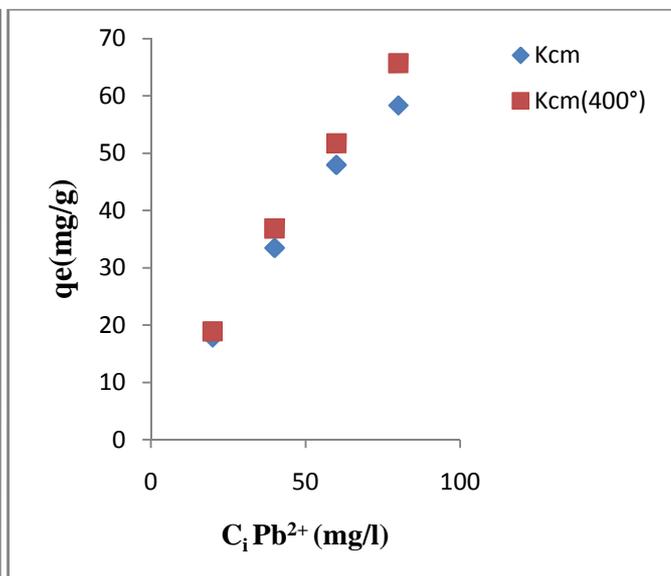
On constate sur les figures 24, 25 que la capacité d'adsorption varie inversement avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, cela est dû à l'encombrement causé par la présence en excès de la masse des argiles.

### II.2.3.Effet de la concentration initiale du Pb<sup>2+</sup>

Selon la procédure expérimentale décrite précédemment, des solutions aqueuses en Pb<sup>2+</sup> de concentration comprises entre 20 mg/l et 80 mg/l ont été préparées. Le temps est fixé à 30min.



**Figure 26:** Effet de la concentration initiale du Pb<sup>2+</sup> sur Kca, Kca(400°).



**Figure 27:** Effet de la concentration initiale du Pb<sup>2+</sup> sur Kcm, Kcm(400°).

Les résultats sur les figures 26, 27, indiquent que la quantité du Pb<sup>2+</sup> adsorbée par unité de masse d'argile a augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale du Pb<sup>2+</sup>. Cela est dû à l'augmentation de la force motrice du gradient de concentration.

### II.2.4.Le taux d'élimination de Pb<sup>2+</sup> par différentes argiles :

**Tableau 11:** Le taux d'élimination du Pb<sup>2+</sup> à différentes concentrations initiales du Pb<sup>2+</sup> pour Kca, Kcm, Kca(400°), Kcm(400°).

Concentration	Kcm%	Kcm(400°)%	Kca %	Kca(400°)%
20mg/l	89,28	94,45	95,57	96,29
40mg/l	86,53	92,11	94,23	95,76
60mg/l	79,89	86,15	85,12	88,97
80mg/l	72,88	82,09	74,80	85,57

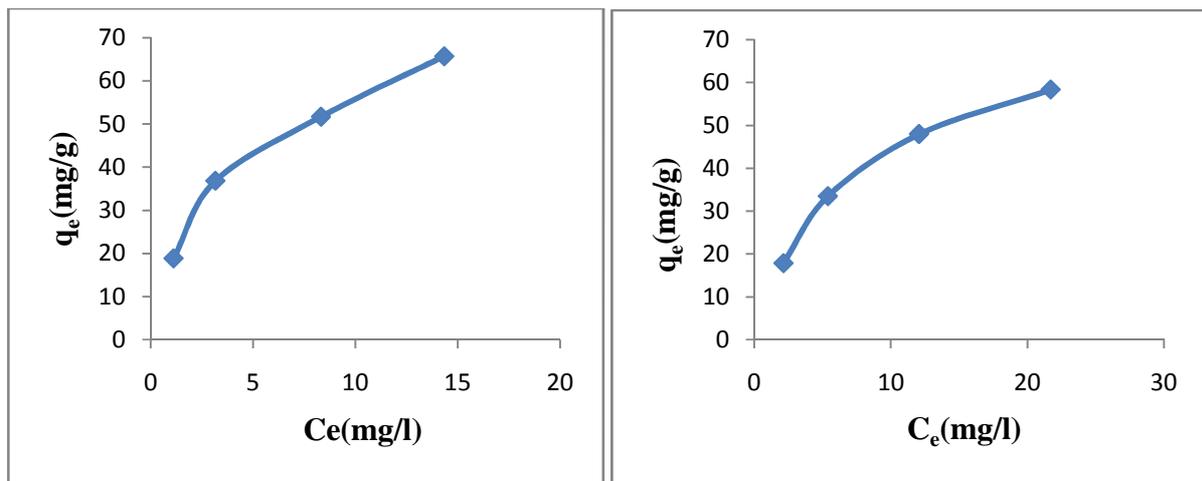
D'après les valeurs du tableau 11 on remarque que :

Le taux d'élimination du  $Pb^{2+}$  par Kcm(400°) est supérieure aux taux d'élimination par Kcm de 10% pour toutes les concentrations, cela est due au traitement thermique qui a augmenté la capacité d'adsorption.

Par contre pour Kca et Kca(400°) les valeurs du taux d'élimination sont proches sauf pour la concentration 80mg/l qui a augmenté de 10%.

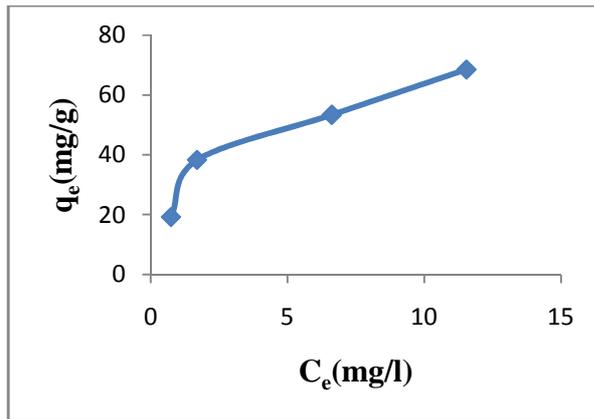
### II.3.Etude des isothermes d'adsorption :

Afin de définir le type d'isotherme d'adsorption, nous avons représenté la quantité du  $Pb^{2+}$  à l'équilibre en fonction de la concentration du  $Pb^{2+}$  à l'équilibre. Les isothermes d'adsorption à température ambiante sont représentés sur les figures 28, 29, 30, 31 ci-dessous et sont comparées aux modèles des isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al.

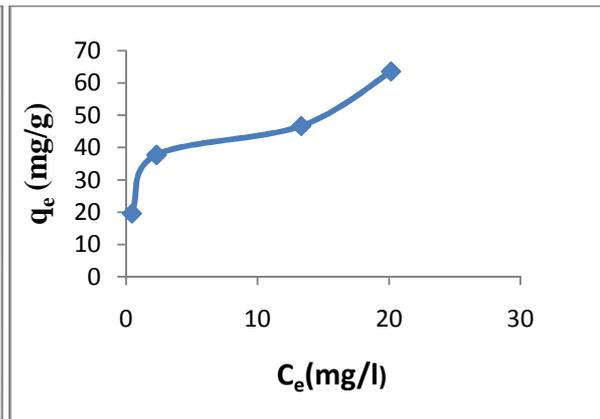


**Figure 28:** Isotherme d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kcm(400°).

**Figure 29:** Isotherme d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kcm.



**Figure 30:** Isotherme d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kca(400°).



**Figure 31:** Isotherme d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kca.

La représentation de la répartition à l'équilibre des molécules de  $Pb^{2+}$  en solution aqueuse et celle retenues par différentes adsorbants conduit aux tracés des isothermes d'adsorption (figures 28, 29, 30, 31) obtenues à 25C°, à pH 5,6 et  $w=300tr/min$ . L'allure des isothermes est de type L d'après la classification de Gills et al. La forme de ces isothermes indique que le  $Pb^{2+}$  se fixe sur un site bien défini de l'adsorbant, que chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule molécule et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'autres molécules adsorbées par les sites voisins.

### II.3.1. Isotherme de Langmuir

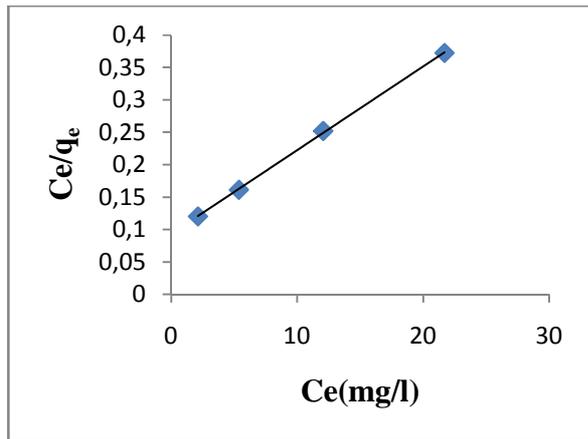
Langmuir suppose que l'adsorption se fait en monocouche et sur des sites identiques et bien définies. L'équation de Langmuir peut être écrite comme suit :

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

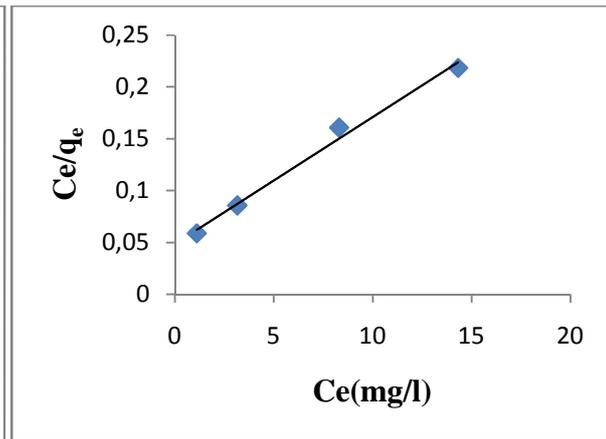
Équation linéaire utilisée :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}}$$

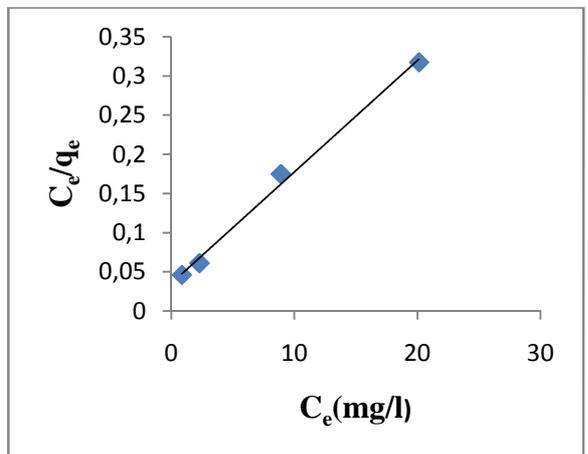
Le modèle de Langmuir est appliqué aux résultats expérimentaux de l'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les argiles comme la montre les figures 32, 33, 34, 35.



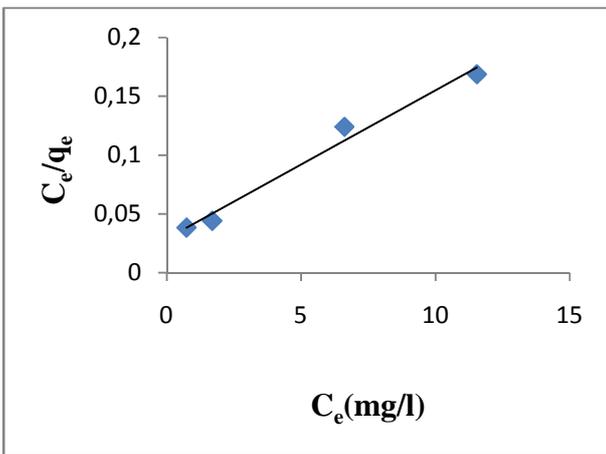
**Figure 32:** Modèle linéaire de Langmuir de la poudre Kcm.



**Figure 33:** Modèle linéaire de Langmuir de la poudre Kcm(400°).



**Figure 34:** Modèle linéaire de Langmuir de la poudre Kca.



**Figure 35:** Modèle linéaire de Langmuir de la poudre Kca(400°).

Les paramètres de Langmuir sont consignés dans le tableau 12 suivant :

**Tableau 12:** Représentation des paramètres de Langmuir.

adsorbants	$K_L$	$R^2$	$q_m$
Kcm	0,1393	0,9997	77,519
Kcm(400°)	0,250	0,9901	81,967
Kca	0,4057	0,9951	70,42
Kca(400°)	0,4359	0,9829	79,365

II.3.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich suppose que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène par un mécanisme multicouche d'adsorption. Selon l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Équation linéaire :  $\text{Log } q_e = \text{log } K_F + \frac{1}{n} \text{log } C_e$

Le modèle de Freundlich a été appliqué aux résultats expérimentaux comme la montre les figures 36, 37, 38, 39 :

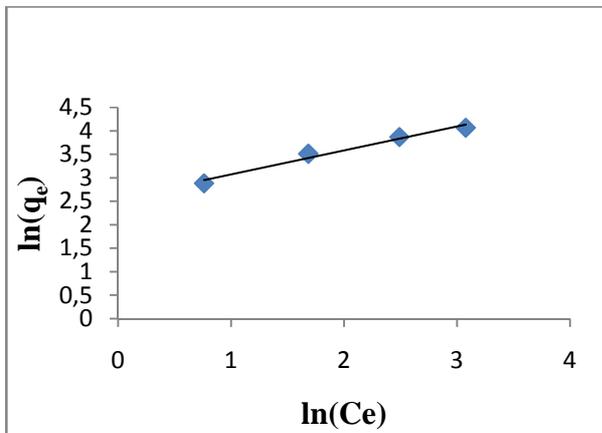


Figure 36: Modèle linéaire de Freundlich de la poudre Kcm.

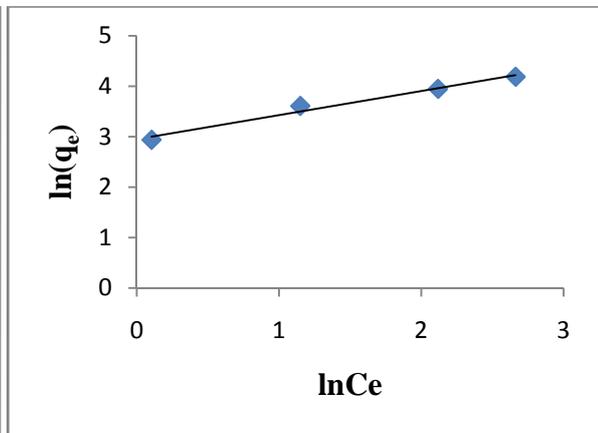


Figure 37: Modèle linéaire de Freundlich de la poudre Kcm(400°).

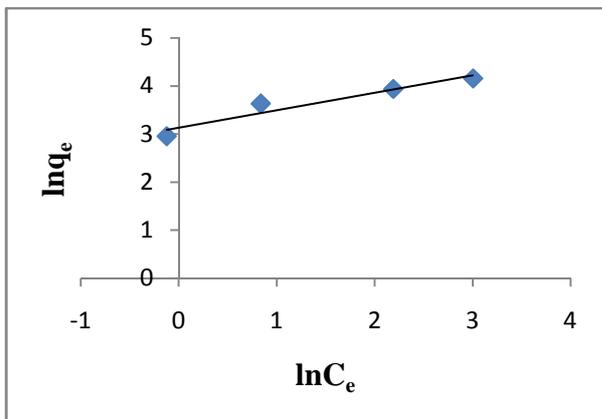


Figure 38: Modèle linéaire de Freundlich de la poudre Kca.

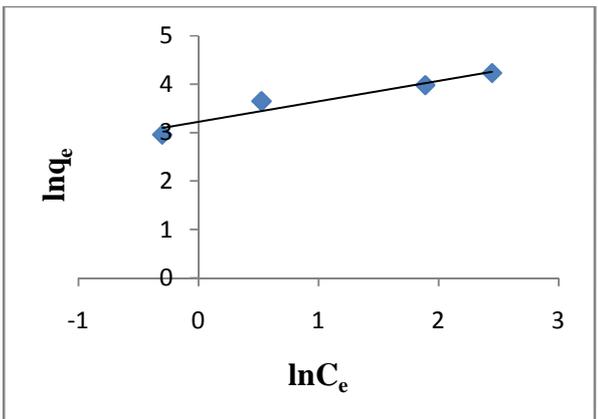


Figure 39: Model linéaire de Freundlich de la poudre Kca(400°).

Les paramètres de Freundlich sont cosignés dans le tableau 13 suivant :

**Tableau 13:** Représentation des paramètres de Freundlich.

adsorbants	$K_F$	$n$	$1/n$	$R^2$
<b>Kcm</b>	12,9086	1,9557	0,5113	0,9775
<b>Kcm(400°)</b>	19,1193	2,0999	0,4762	0,9807
<b>Kca</b>	22,9243	2,7647	0,3617	0,9253
<b>Kca(400°)</b>	25,0081	2,3623	0,4233	0,9317

Il est généralement affirmé que pour les valeurs de  $n < 1$ , l'adsorption n'est pas favorable.

D'après le tableau 13 nous remarquons que les valeurs de  $n$  sont supérieures à 1, ce qui confirme que l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites apparaissent.

Afin de vérifier l'isotherme d'adsorption de  $Pb^{2+}$  sur (Kcm, Kcm(400°), Kca et Kca(400°)) nous éprouverons le paramètre adimensionnel de Hall ( $R_L$ ) qui présente sous la forme :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

$C_0$  : concentration initiale (mg/l)

$K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir (L/mg)

**Tableau 14:** Les paramètres de Halle.

$R_L$	isotherme
$0 < R_L < 1$	favorable
$R_L = 1$	linéaire
$R_L > 1$	défavorable

Les valeurs du paramètre de Hall calculé sont regroupées dans le tableau 15:

**Tableau 15:** Représentation des paramètres de Hall pour différentes concentrations.

$R_L$				
adsorbants	$C_0$ (mg/l)			
	20	40	60	80
<b>K<sub>cm</sub></b>	0,264	0,152	0,106	0,082
<b>K<sub>cm</sub>(400°)</b>	0,166	0,09	0,062	0,047
<b>K<sub>ca</sub></b>	0,109	0,058	0,039	0,0298
<b>K<sub>ca</sub>(400°)</b>	0,1029	0,054	0,0368	0,0278

D'après le tableau 15 tous les valeurs du  $R_L$  sont supérieures à 0 et inférieures à 1 ( $0 < R_L < 1$ ), donc tous les isotherme sont favorables.

### II.3.3. Isotherme d'Elovich

L'isotherme d'Elovich est basé sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches. Exprimé par la relation suivante :

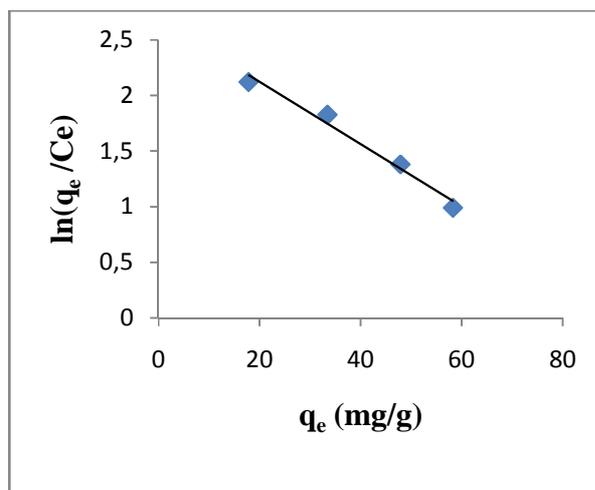
$$\frac{q_e}{q_m} = K_e C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right)$$

Forme linéaire  $\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \ln(K_e q_m) - \left(\frac{q_e}{q_m}\right)$

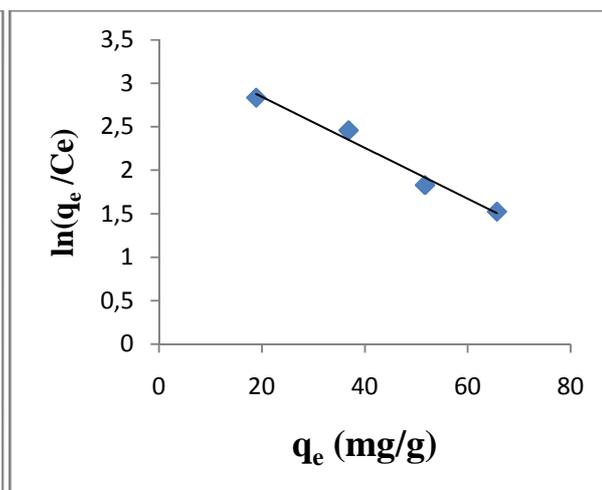
$K_e$  : constante d'équilibre d'Elovich (L.mg<sup>-1</sup>)

$q_m$  : la capacité maximal d'Elovich (mg/g)

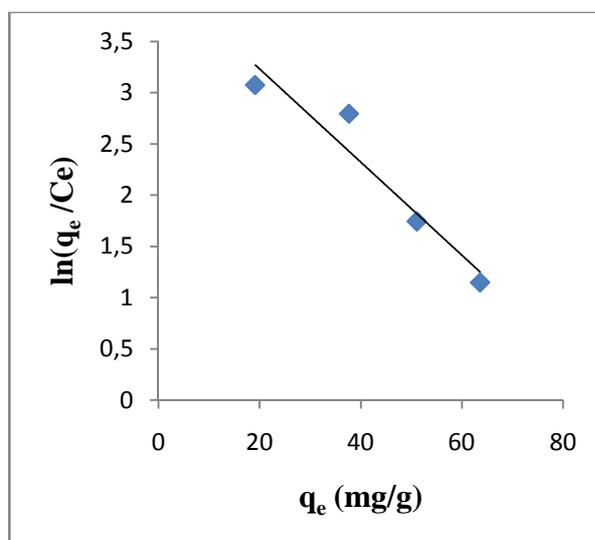
Le modèle d'Elovich a été appliqué aux résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du Pb<sup>2+</sup> sur les adsorbants comme la montre les figures 40, 41, 42, 43.



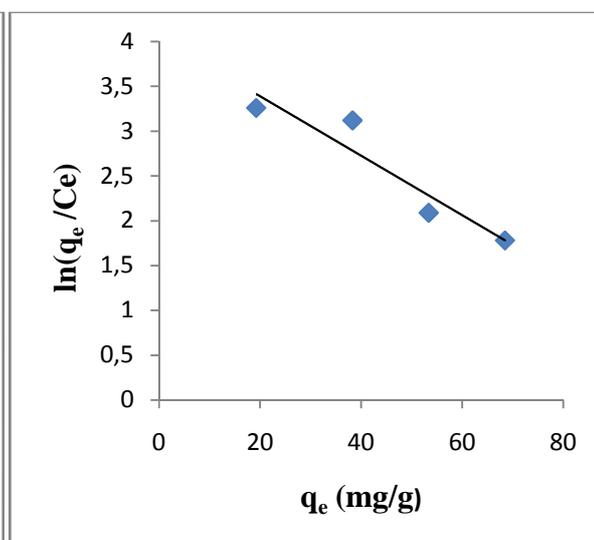
**Figure 40:** Model linéaire d'Elovich de la poudre Kcm.



**Figure 41:** Model linéaire d'Elovich de la poudre Kcm(400°).



**Figure 42:** Modèle linéaire d'Elovich de la poudre Kca.



**Figure 43:** Modèle linéaire d'Elovich de la poudre Kca(400°).

Les paramètres du modèle d'Elovich sont consignés dans ce tableau 16 :

**Tableau 16:** Représentation des paramètres d'Elovich.

adsorbants	$q_m$	$K_e$	$R^2$
<b>Kcm</b>	35,714	0,408	0,9788
<b>Kcm (400°)</b>	34,48	0,894	0,98
<b>Kca</b>	22,222	2,809	0,922
<b>Kca (400°)</b>	30,303	1,886	0,892

Nous remarquons dans le tableau 16 que les valeurs des capacités maximales d'adsorption, et des constantes d'équilibres d'adsorption sont supérieures à 0, les valeurs du  $R^2$  sont proche de 1 donc l'isotherme est favorable.

Afin de constaté le modèle le plus rapprocher à nos résultats, on a rassemblé dans le tableau 17 les coefficients de corrélations et les quantités théoriques des trois modèle testés.

**Tableau 17:** Représentation des différents paramètres des trois modèles.

adsorbants	$q_{exp}$	Langmuir		Freundlich		Elovich	
		$q_L$	$R^2$	$q_F$	$R^2$	$q_E$	$R^2$
<b>Kcm</b>	58,30	77,519	0,9997	61,95	0,9775	35,714	0,978
<b>Kcm(400°)</b>	65,67	81,967	0,9901	66,85	0,9807	34,48	0,98
<b>Kca</b>	63,56	70,42	0,9951	67,91	0,9253	22,222	0,922
<b>Kca(400°)</b>	68,46	79,365	0,9829	70,39	0,9317	30,303	0,892

L'étude comparative de la quantité théorique du  $Pb^{2+}$  adsorbée à l'équilibre de chaque modèle par rapport à la quantité expérimentale adsorbée de  $Pb^{2+}$ , a mis en évidence que le modèle le plus rapproché est celui de Freundlich.

## II.4. Etude du mécanisme de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'un des paramètres indicateurs de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant adsorbé en fonction du temps.

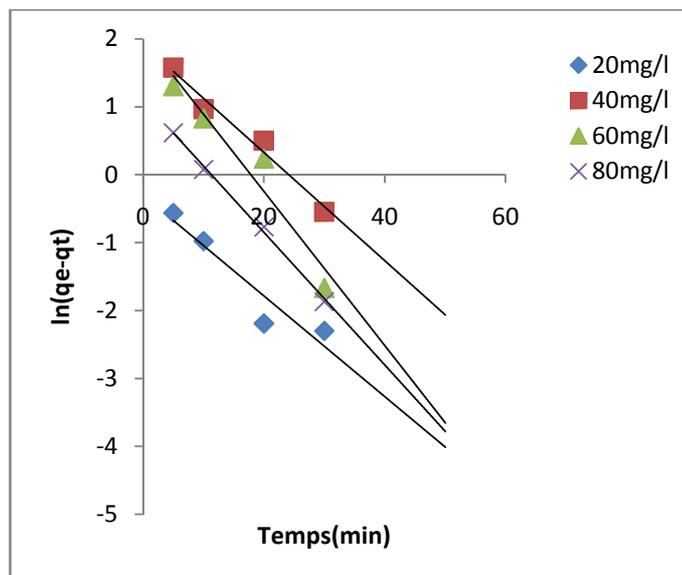
### II.4.1. Le modèle du pseudo-premier ordre

Ce modèle est présenté par la relation de Lagergren.

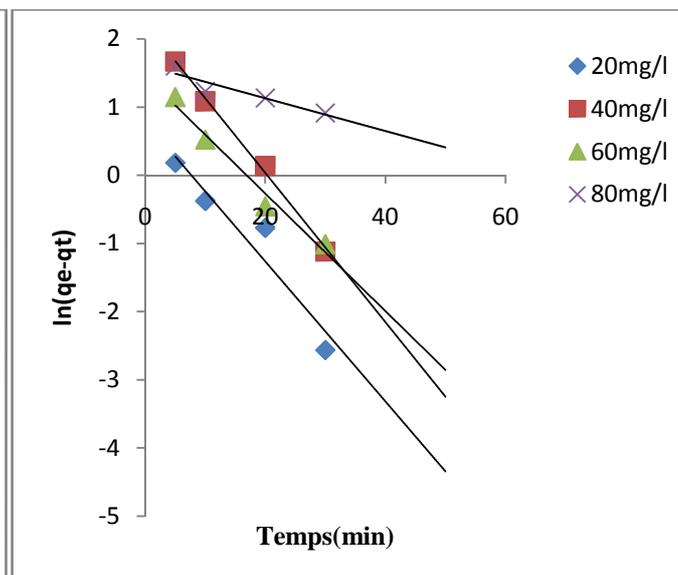
$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 t$$

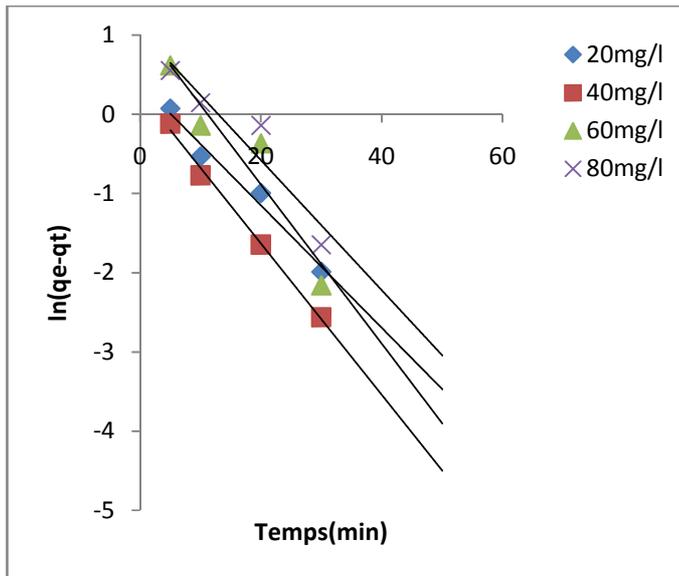
La représentation de la linéarité nous permet de calculer la constante de vitesse  $K_1$ , les figures 44, 45, 46, 47, montrent la cinétique du premier ordre pour Kcm, Kcm(400°), Kca, Kca(400°).



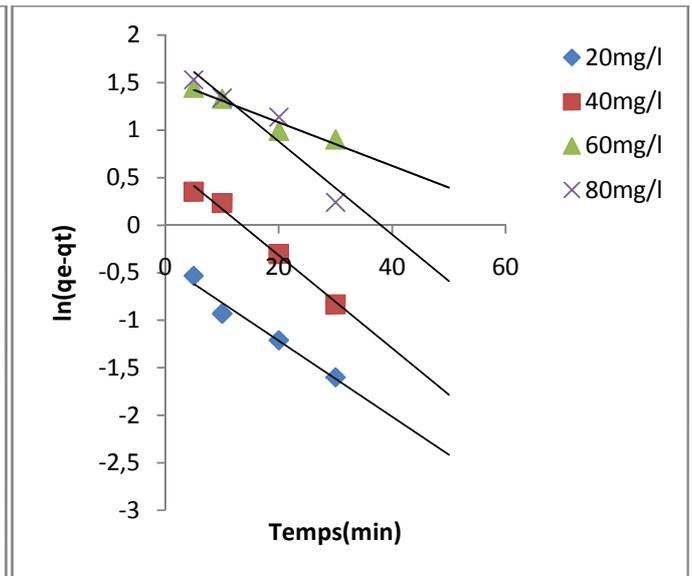
**Figure 44:** Cinétique du premier ordre pour Kcm à différentes concentrations initiales du  $Pb^{2+}$ .



**Figure 45:** Cinétique du premier ordre pour Kca à différentes concentrations initiales du  $Pb^{2+}$ .



**Figure 46:** Cinétique du premier ordre pour  $K_{cm}(400^\circ)$  à différentes concentrations initiales du  $Pb^{2+}$



**Figure 47:** Cinétique du premier ordre pour  $K_{ca}(400^\circ)$  à différentes concentrations initiales du  $Pb^{2+}$

Nous remarquons sur les figures que les droites  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$  ne montre pas une très bonne linéarité.

### II.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

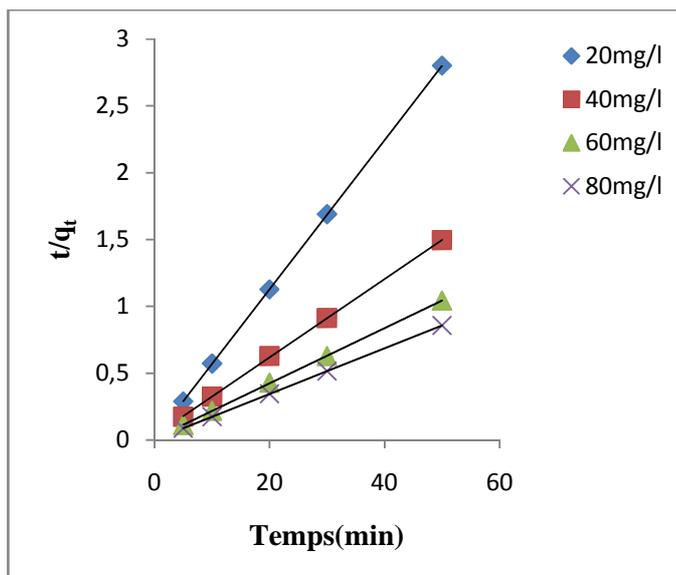
La vitesse de réaction de pseudo-second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Le modèle de pseudo-deuxième ordre peut être représenté sous la forme suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

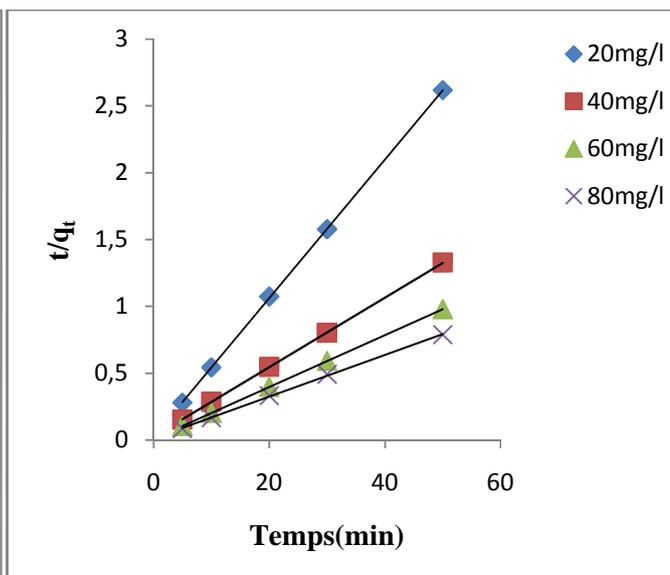
Equation linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2(q_e)^2}$$

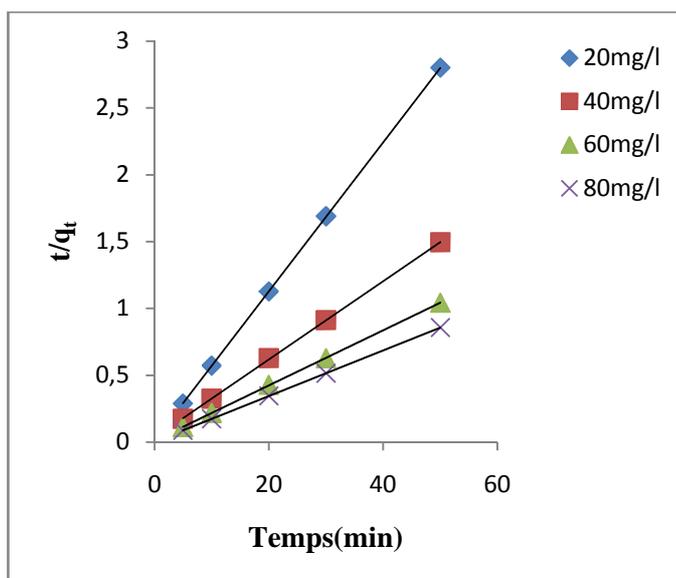
Les figure 48, 49, 50, 51 montrent la représentation linéaire du modèle de pseudo-second ordre pour  $K_{cm}$ ,  $K_{cm}(400^\circ)$ ,  $K_{ca}$ ,  $K_{ca}(400^\circ)$ .



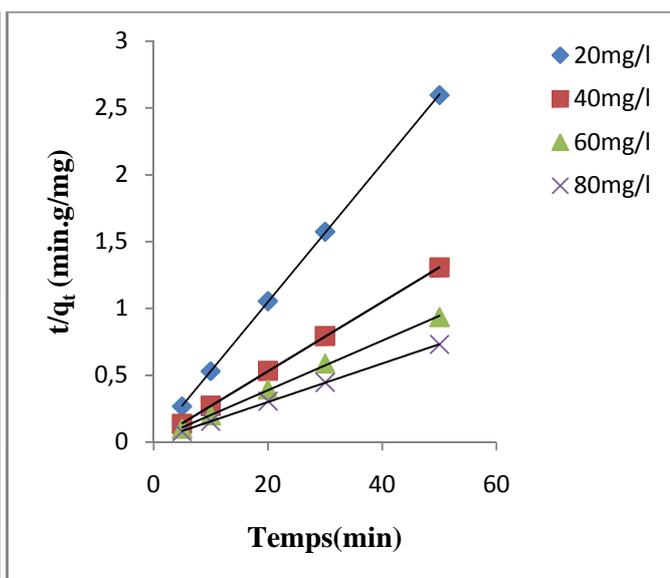
**Figure 48:** Cinétique deuxième ordre pour K<sub>cm</sub> à différentes concentration initiales du Pb<sup>2+</sup>



**Figure 49:** Cinétique deuxième ordre pour K<sub>ca</sub> à différentes concentration initiales du Pb<sup>2+</sup>



**Figure 50:** Cinétique deuxième ordre pour K<sub>cm</sub>(400°) à différentes concentrations initiales du Pb<sup>2+</sup>



**Figure 51:** Cinétique deuxième ordre pour K<sub>ca</sub>(400°) à différentes concentrations initiales du Pb<sup>2+</sup>.

Les figures montrent que les droites  $t/q_t=f(t)$  ont une très bonne linéarité.

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir des droites du premier et second ordre sont rassemblés dans le tableau 18.

**Tableau 18:** Paramètre caractérisant la cinétique d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kcm.

Concentrat ion initiale du Pb (mg/l)	Cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre			Cinétique du 2 <sup>eme</sup> ordre		
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	ARE%	$R^2$	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )	ARE%	$R^2$
20	0,074	94,84	0,897	0,252	1,80	1
40	0,079	97,25	0,973	0,025	3,04	0,999
60	0,113	98,14	0,932	0,033	4,3	0,999
80	0,097	98,45	0,997	0,096	0,87	1

**Tableau 19:** Paramètre caractérisant la cinétique d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur Kca.

Concentration initiale du Pb (mg/l)	Cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre			Cinétique du 2 <sup>eme</sup> ordre		
	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	ARE%	$R^2$	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )	ARE%	$R^2$
20	0,102	95,27	0,918	0,0108	2,53	1
40	0,109	97,63	0,996	0,027	2,03	1
60	0,086	98,20	0,975	0,051	3,04	1
80	0,024	98,24	0,866	0,018	4,86	0,999

**Tableau 20 :** Paramètre caractérisant la cinétique d'adsorption du Pb<sup>2+</sup> sur Kcm(400°)

Concentration initiale du Pb (mg/l)	Cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre			Cinétique du 2 <sup>eme</sup> ordre		
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	ARE%	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	ARE%	R <sup>2</sup>
20	0,077	95,12	0,974	0,128	1,79	1
40	0,095	97,55	0,995	0,182	0,49	1
60	0,1	98,25	0,900	0,09	1,81	1
80	0,082	98,59	0,901	0,075	1,5	1

**Tableau 21:** Paramètre caractérisant la cinétique d'adsorption du Pb<sup>2+</sup> sur Kca(400°).

Concentration initiale du Pb (mg/l)	Cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre			Cinétique du 2 <sup>eme</sup> ordre		
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	ARE%	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (min <sup>-1</sup> )	ARE%	R <sup>2</sup>
20	0,039	95,01	0,966	0,185	1,76	1
40	0,048	97,52	0,99	0,075	0,39	0,999
60	0,022	98,18	0,945	0,019	4,05	0,999
80	0,048	98,61	0,900	0,019	4,32	0,999

D'après les résultats obtenus dans les tableaux (18, 19, 20 et 21), nous montre que le modèle pseudo premier ordre n'obéi pas a la cinétique d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les différents adsorbants vu que les valeurs des coefficients de corrélation et les valeurs importante des moyennes des erreurs relatives, si on les compare à les ARE du modèle pseudo second ordre on trouve que ce dernier décrit bien la cinétique d'adsorption.

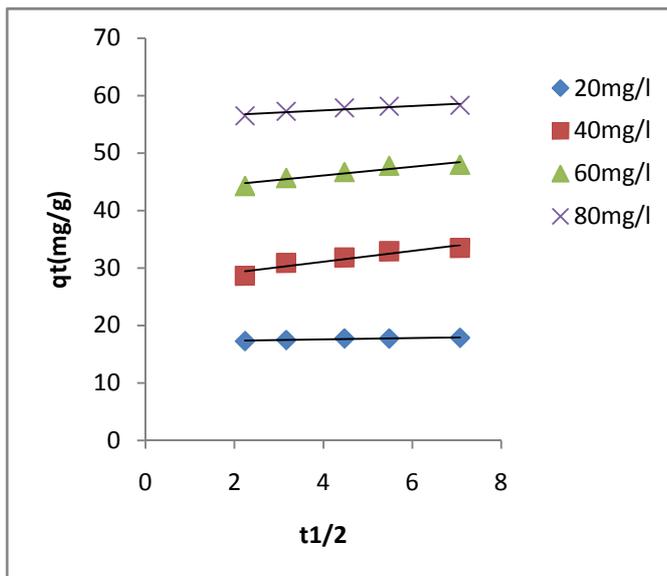
### II.4.3.Modèle de diffusion intraparticulaire

Le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris. Ils établissent expérimentalement que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion, la fraction de soluté adsorbée varie proportionnellement avec la racine carrée du temps ( $t^{0,5}$ ) durant l'étape initiale de la cinétique d'adsorption. L'équation de diffusion est exprimée sous la forme suivante:

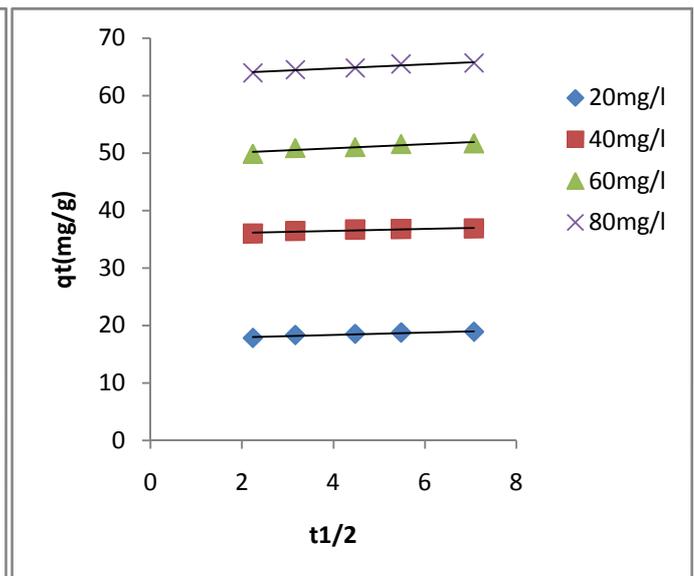
$$q_t = K_{di} t^{0,5} + C$$

**K** : coefficient de diffusion intraparticulaire de Weber ( $mg.l^{-1}.min^{-1/2}$ ).

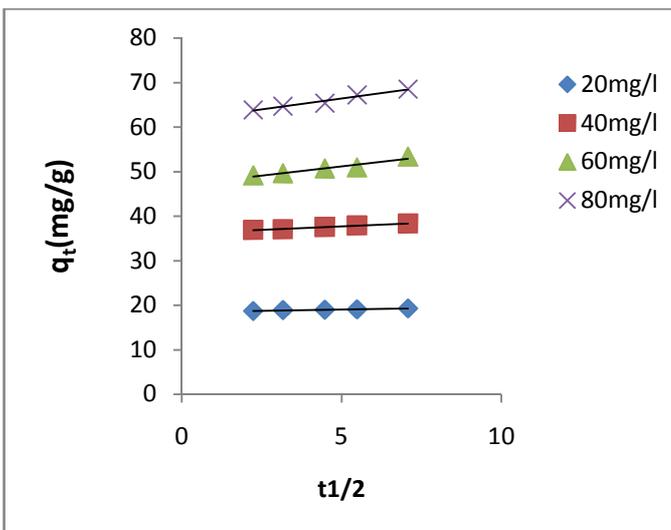
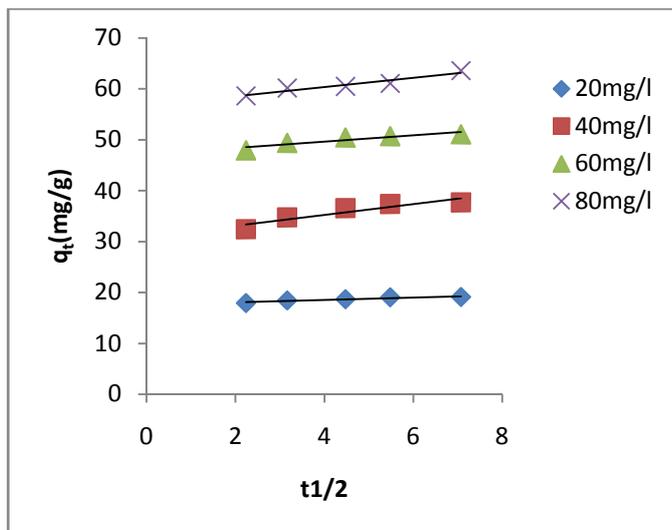
La description des résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption par ce modèle est représentée sur les figures 48, 49, 50, 51 suivantes:



**Figure 52:** Cinétique selon le modèle intraparticulaire pour Kcm(400°) à différentes concentrations du Pb.



**Figure 53 :** Cinétique selon le modèle intraparticulaire pour Kcm à différentes concentrations du Pb



**Figure 54:** Cinétique selon le modèle intraparticulaire pour Kca à différentes concentrations initiales du Pb<sup>2+</sup>.

**Figure 55:** Cinétique selon le modèle intraparticulaire pour Kca(400°) à différentes concentration initiales du Pb<sup>2+</sup>.

Les valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire et coefficients de corrélations sont rassemblés dans le tableau 22 suivant :

**Tableau 22 :** Les paramètres du modèle de diffusion intraparticulaire.

adsorbants	Concentration (mg/l)	$K_{di}$ ( $mg.l^{-1}.min^{-1/2}$ )	C	$R^2$
<b>Kcm</b>	<b>20mg/l</b>	0,115	17,10	0,883
	<b>40mg/l</b>	0,948	27,27	0,901
	<b>60mg/l</b>	0,767	43,01	0,909
	<b>80mg/l</b>	0,374	55,92	0,883
<b>Kcm(400°)</b>	<b>20mg/l</b>	0,210	17,51	0,904
	<b>40mg/l</b>	0,174	35,74	0,851
	<b>60mg/l</b>	0,358	49,38	0,855

	<b>80mg/l</b>	0,361	63,26	0,943
<b>Kca</b>	<b>20mg/l</b>	0,243	17,54	0,903
	<b>40mg/l</b>	1,067	30,96	0,86
	<b>60mg/l</b>	0,616	47,15	0,853
	<b>80mg/l</b>	0,911	56,68	0,923
<b>Kca(400°)</b>	<b>20mg/l</b>	0,113	18,45	0,77
	<b>40mg/l</b>	0,306	36,16	0,991
	<b>60mg/l</b>	0,834	47,01	0,931
	<b>80mg/l</b>	0,979	61,50	0,97

Si la représentation de la quantité adsorbé  $q_t$  en fonction  $t^{0,5}$  donne une droite passant par l'origine, la diffusion intraparticulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption.

Dans le cas contraire la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante, et d'autres mécanismes influents sur la cinétique du processus. C'est le cas des systèmes étudiés.

---

# *Conclusion*

---

## Conclusion

Ce travail s'est fixé comme objectif sur l'étude et la comparaison des performances d'élimination de deux kaolins naturels et traités thermiquement.

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme d'élimination qui dépend de la structure et de la morphologie de la phase solide, les argiles proposées ont été caractérisés par différentes méthodes tels, que l'analyse par la spectroscopie infrarouge IR, la diffraction des rayons x, la microscopie électronique à balayage MEB, la détermination de l'aire spécifique par BET.

L'analyse par DRX révèle la prédominance de la kaolinite des deux argiles étudiées.

Les bandes d'absorption observées dans le domaine infrarouge confirment bien aussi la présence des liaisons caractérisant la kaolinite, notamment celle qui correspondent aux Si-O, Al-O, O-H.

L'analyse par MEB des deux échantillons de kaolin a montré la porosité de la surface externe du kaolin Kca.

Les mesures texturales de ces deux kaolins montrent que la surface spécifique du kaolin Kca est trois fois plus grandes(42,29) que celle du kaolin Kcm(13,36). Ceci traduit une meilleure capacité d'adsorption de l'échantillon Kca.

L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption. Les résultats ont montré que l'élimination du  $Pb^{2+}$  est très rapide ou l'équilibre est atteint de 5 à 10 minutes. L'effet du rapport solide/liquide, la concentration initiale, ont aussi été examinés.

La comparaison du taux d'élimination du  $Pb^{2+}$  révèle une augmentation de 10% pour le kaolin Kcm calciné par rapport à l'état naturelle, par contre pour le kaolin Kca l'effet de la calcination ne montre pas une grande différence.

Les données expérimentales coïncident parfaitement avec le modèle de Freundlich. De la sorte que les coefficients de corrélations de tous les isothermes d'adsorption étudiés ont été trouvés favorables.

Les résultats de l'étude cinétique du cation  $\text{Pb}^{2+}$  montrent que l'élimination est très rapide. Les régressions linéaires ont montré que les cinétiques sont contrôlées par le modèle pseudo-second ordre et que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante.

---

# *Bibliographie*

---

## Références bibliographiques

- [1] **INSERM**, «Expertise collective, plomb dans l'environnement, Quels risques pour la sante ? », Paris, 1999.
- [2] **S.Caillere, S.Henin, M.Rautureau**, « Mineralogie des argiles », tome 1, MASSON, 1982.
- [3] **F. Edeline**, « l'épuration physico-chimique des eaux », 4<sup>eme</sup> édition, ISBN, 1998.
- [4] **M.Slasli**, « modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approche théorique et expérimentale », thèse de doctorat, université Neuchâtel, 2002.
- [5] [www.iupac.org](http://www.iupac.org), international union of pure and applied chemistry, «monolayer and multilayer adsorption: adsorbent/fluid interface», 2002.
- [6] **Satterfield. C. N.** heterogeneous catalysis ; cours dispose au Massasuchatt institute of technology, 1978.
- [7] **J. Fripiat, J. Chaussidon, A.Jelli**, « chimie-physique des phénomènes de surface », 1<sup>ere</sup> édition, Masson, Paris, 1971.
- [8] **D. Timothy Burchell**,«carbon materials for advanced technologies», first edition, timothy.bruchell, 1999.
- [9] **C.H. Giles, D. Smith**, « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm.I. Theoretical», Journal of colloid and interface science 47, 755-765, 1974.
- [10] **R. Ubago-Perez, F. Carrasco-marin, D. FFaire n-jime nez, C. Moreno-Castilla**, « granular and monolithic activated carbons forme KOH-activation of olive stones» Microporeus and mesoporous materials 92, 64-70,2006.
- [11] **B. Nourreddine**, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporte », thèse de doctorat, faculté des sciences Agadir, 2008.
- [12] **M.Belmouden** « contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organique sur charbon actifs et sols », thèse doctorat, Faculté des sciences d'Agadir, 2000.

- [13] **P. Balaz, A. Alacova, J. Briancin**, « sensitivity of freundlich equation constant  $1/n$  for zinc sorption on changes induced in calcite by mechanical activation », chemical engineering journal, 114, 115-121, 2005.
- [14] **C. W. Cheung, J.F. porler, G, Mckay**, « elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char », J.chem.technol.biotechnol.75:963-970, 2000.
- [15] **Y.S.Ho, J.C, Ng, G,Mackay**, «kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review. Separation purify», methods 29:189-232, 2000.
- [16] **E.L. Cochrane et al**, « A comparison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media», journal of hazardous materials 137, 198-206, 2006.
- [17] **F.A.Batzias et D.K.Sidiras**, « Dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems », bioresource technology 98, 1208-1217, 2007.
- [18] **V.C.Srivastastava et al**, « adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon : equilibrium, kinetics and thermodynamics », colloids and surfaces A :physicochem. Eng. Aspects 272, 89-104, 2006.
- [19] **B.Fassel, M.C.Roger,B.Cazin**, « incidence de rejets ponctuels et diffus sur les communautés d'invertébré benthiques d'un cours d'eau du beaujolais :l'Ardieres,p.307-323,1993.
- [20] **J.W. Moore, S.Ramamoo rthy**, « Heavy metals in natural water, Applied monitoring and impact assessment», Springer-Verlag, New York, 1984,P.268.
- [21] **I.Veltz-Balatre, S.Biagianti-Risbourg, G. Vernet**, « de la régénération céphalique de l'oligochète lumbriculus variegatus Muller a l'étude de la toxicité des métaux lourds »,Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, p.39-52,2000.
- [22] **P.Duverneuil, B.Fernouillet, C.Chaffout**, « récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents », La voisier TEC&DOC, 1997.
- [23] **R .Garnier**, « toxicité du plomb et de ses dérivés », EMC- toxicologie pathologie p.2, 67-88, 40, 2005.

- [24] **A. Pichard**, « plomb et ses dérivés », INERIS, 2003.
- [25] **IPCS**, « environmental health criteria 165 ».Inorganic lead. Geneva: WHO, 300 p, 1995.
- [26] **ATSDR**. « Toxicological profile for lead ».Atlanta: US department of health and human services, 640p, 1999.
- [27] **J.O.Nrighu**, « a global assessment of natural sources of atmospheric trace metals », Nature 338, P. 47-49, 1989.
- [28] **Groupe-conseil Tremdel inc**, « problématique des entrées de service en plomb : rapport préliminaire », p.172, 1994.
- [29] **California environmental Protection Agency** « Public health goal for lead in drinking water », p.17, 1994.
- [30] **Agency for toxic substances and disease registry** «Toxicological profile for lead», accessible a: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>.
- [31] **R.Goyer,In. Lead : E. bingham, B. Cohrssen, C. Powell**, editors. Patty's toxicology, New-York: john Wiley and sons, 2001. p. 611-75.
- [32] **G. Althabegolty et J. Godfroi**, «métallurgie du plomb», technique de l'ingénieur M2264, 1986.
- [33] **C.Chanssiu, G.Hilly**, « métallurgie, élaboration des métaux », 2<sup>ème</sup> édition BORDAS Paris, 1974.
- [34] **A.Rico**, « pollution et pratique agricoles. Deux concepts : dose journalière admissible et chimiodéfense », Académie des sciences, éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS, 2000.
- [35]**L.Labat, M.Lhermitte**, « sources, exploration et prise en charge de l'intoxication par le plomb », revue francophone des laboratoires, mars, N° 390,2007.
- [36] **M.G.Miquel**, « effets des métaux lourds sur l'environnement et la sante », office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques Français,2001.
- [37] **JW. Nortier,B.Sangster,RG. Van Kestern**, « acute lead poisoning with hemolysis and liver toxicity after ingestion of red lead». Vet Hum Toxicol; p.22:145-7, 1980.

- [38] **RL. Boeckx, B.Postl, FJ. Coodin**, Gasoline sniffing and tetraethyl lead poisoning in children.pediatrices; 60:140-5, 1977.
- [39] **W.Zhang, GG.Zhang, HZ. He, HM. Bolt**, early health effects and biological monitoring in persons occupationally exposed to tetraethyl lead. Int Arch occup Environ Health; 65:395-9, 1994.
- [40] **WE Fayerweather, ME karns, IA Nuwayhid, TJ Nelson**. Case-control study of cancer risk in tetraethyl lead manufacturing. Am J Ind Med; 31:28-35, 1997.
- [41] **Rapport N°42**, «contamination des sols par les éléments en traces: les risqué leur gestion », TEC&DOC, Aout 1998.
- [42] **S.R.Shukia, R.S.Pai**, « comparison of Pb(II) uptake by coir and dye located coir fibers in a fixed column», journal of hazardous materials B125147-153, 2005.
- [43] **Sante Canada**, « le plomb. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au canada-documentation a l'appui », 1992.
- [44] **Gouvernement de Québec**, Reglement sur la qualite de l'eau potable, L.R.Q.c.Q-2, r.18.1.1, 2001.
- [45] **Ryu, J. E, Ziegler, E.E,Nelson, S.E. et fomon, S.J** , « Dietary intake of lead and blood lead concentration in early infancy », Am.J.Dis.Child, 137,886-891,1983.
- [46] **United state of environmental protection Agency**, « maximum contaminant level goals and national primary drinking water regulations for lead and copper »; Final rule, in federal register Part II(40 CFR Parts 141 and 142, June 1991), p.460-564, 1991.
- [47] **United state of environmental protection Agency**, lead in school drinking water, office of water, 51 p, 1989.
- [48] **R.E.Grim**, Clay mineralogy. Mc gram-Hillseries in geology, 1953.
- [49] **Jerome Gaombalet**, « le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage », These de doctorat, 2004.
- [50] **Amirouche leila**, « étude de pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes », mémoire de magister, université MOULOUD MAAMERI de Tizi-Ouzou, 2011.

[51] **Baziz Meriam**, « synthèses et caractérisation de nanocomposites polyaniline-sepiolite », Mémoire de magister, Université MOHAMMED BOUDIAF d'Oran. Faculté des sciences, 2010.

[52] **C.Bich**, « contribution à l'étude de l'activation thermique du Kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique », Thèse de doctorat de l'université de Lyon, 2005.

[53] **J.M.Cases**, cours de thermodynamique statistique et équilibre entre phases. ENSG Géologie de Nancy, 1986.

[54] **J.M.Cases, P.Cunin, Y. Grill, C. Poinsignon, J.Yvon**, , clay miner, 21, 55-68, 1991.

[55] **H.H. Murray**, Applied clay Science.5, 379-395.1991.

[56] **Murray H.H.**, « Applied clay mineralogy today and tomorrow », clay Minerals, N° 34, p 39-49, 1999.

[57] **M. Sayed Hassan**, « Etude des hétérogénéités et énergétiques superficielles des Kaolinites par AFM et adsorption de gaz », Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Lorraine, 2005.

[58] **P.Bariand, F.Cesbron et J.Geffroy**, « les minéraux : leurs gisements, leurs associations », Minéraux et fossiles, p. 77-78 et 123, 1977.

[59] **Meryem Ibn Ghazala**, « synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds », thèse doctorat, Université Mohamed V, Rabat, 2009.

[60] **Drouin Sylvain**, « Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière organique pétrolière », thèse de doctorat, université d'Orléans. Département sciences de l'univers, 2007.

[61] **A. Dabrowski et al**, « Adsorption of phénolique compounds by activated carbon- a critical review », Chemosphere 58, 1049-1070, 2005.

[62] **Ph.Galez**, Mesures physiques Annecy, Techniques spectroscopiques d'analyse / Adsorption atomique & émission de flamme, 2011.

**[63] V.Khenifi, Z.Bouberka, F.Sekrane, M.Kameche, Z.Derriche**, « Adsorption study of an industrial dye by an organic clay », Adsorption 13(2007) 149-158.

**[64] J.P.Moulin, D.Pareau, M.Stambouli**, «Operations compartimentées idéales », Technique de l'ingénieur, Ecole centrale de paris.

**[65] S. G.Derveaux**, « étude d'un traitement bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine », Thèse de doctorat, université de Lyon, 2004.

## Résumé

Dans cette étude, des argiles naturelles ont été utilisées pour l'élimination du  $Pb^{2+}$ . Ces argiles sont traitées thermiquement à  $400C^{\circ}$ .

La caractérisation physico-chimique des différentes argiles a été réalisée par la diffraction de rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

L'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les différentes argiles a montré que l'activation thermique permet d'améliorer sa capacité d'adsorption. La modélisation de l'équilibre d'adsorption par la méthode linéaire a montré que le modèle de Freundlich décrit de manière satisfaisante le processus. L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de montrer que c'est le modèle de pseudo-second ordre qui est vérifié et que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante dans le processus d'adsorption du  $Pb^{2+}$  sur les adsorbants testés.

In this study,