

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**

*Université de Mustapha Stambouli, Mascara*  
*Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie*  
*Département de Biologie*

# **THÈSE**

Présentée par

**SAFA MESSEAOUDA**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES**

*Spécialité : Sciences de la Nature et de la Vie*

**Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations  
métalliques par des adsorbants naturels.**

**Soutenue le 19/11/2015 à l'université de Mascara devant le jury :**

<b>Président :</b> BOUCHEKARA M.	Professeur, Université de Mascara
<b>Examinatrice :</b> DJAFRI F.	Professeur, Université d'Oran
<b>Examinatrice :</b> DJAFRI A.	Professeur, Université d'Oran
<b>Examineur :</b> BENYOUCEF A.	Professeur, Université de Mascara
<b>Examineur :</b> LAZOUNI A.	Professeur, Université de Tlemcen
<b>Rapporteur :</b> MEDDAH B.	Professeur, Université de Mascara

*Année Universitaire : 2015/2016*

## RESUME

Dans cette étude, nous nous sommes proposé d'appliquer le procédé d'adsorption du cuivre, zinc, plomb et cadmium sur des matériaux naturels. Le matériau adsorbant étudié une diatomite et une scorie volcanique Algériennes, Ces deux matériaux ont été préalablement caractérisés au moyen de nombreuses techniques physico-chimiques et spectroscopiques. Les essais d'adsorption réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée en mode batch ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres. Différents modèles de cinétiques (pseudo-premier et second-ordres) et isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich) sont appliqués pour l'évaluation de la capacité des matériaux étudiés à adsorber les métaux. D'après les coefficients de corrélation, nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption est d'ordre 2. Les résultats obtenus ont montrés que les isothermes obtenues ont une allure du type H qui signifie la prédominance des interactions ioniques fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat. Les isothermes sont bien décrites par le modèle de Langmuir et Freundlich, les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que la sorption est spontanée ( $\Delta G < 0$ ). En se basant sur la valeur de capacité d'adsorption maximale, l'ordre de sélectivité des métaux est :  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$  dans le cas de la diatomite et  $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$  dans le cas de la scorie. Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation de la diatomite et la scorie Algériennes dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants métallifères.

**Mots clés** | Adsorption, Métaux lourds, Diatomite, Scorie, Cinétique, Isotherme d'adsorption

## ABSTRACT

The adsorption of heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) ions from aqueous solution by Algerian raw diatomite and scoria was studied. The first stage consisted of the determination of the physical and chemical characteristics of the two materials. The effect of some experimental parameters was studied by using a technique of adsorption in batch. The influences of different sorption parameters such as contact pH solution, contact time and initial metal ions concentration were studied to optimize the reaction conditions. The metals ions adsorption was strictly pH dependent. The results showed that the retention of the pollutants is very fast where the equilibrium was reached within the 60 to 120 minutes. The kinetic data were modelled using the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic equations. Among the kinetic models studied, the pseudo-second-order equation was the best applicable model to describe the sorption process. Equilibrium isotherm data were analysed using the Langmuir and the Freundlich isotherms; the results showed that the adsorption equilibrium was well described by both model isotherms. The maximum adsorption capacities towards:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$  for diatomite and  $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$  for scoria. The negative value of free energy change  $\Delta G$  indicates feasible and spontaneous adsorption of four metal ions on raw diatomite and scoria. According to these results, the high exchange capacities of different metal ions at high and low concentration levels given the low cost of the investigated adsorbent in this work, In conclusion, the Algerian natural diatomite and scoria were considered to be excellent adsorbents for heavy metals under the experimental conditions of this work.

**Key words** | Adsorption, Diatomite, Scoria, Heavy metals, Kinetics, Adsorption isotherms.

## REMERCIEMENTS

La présente étude a été réalisée au sein de laboratoire de la faculté des SNV de l'Université de Mascara.

A l'issue de ces six années de recherche, je tiens à exprimer ma vive reconnaissance aux nombreuses personnes qui ont participées, de près ou de loin, à l'élaboration de cette thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur **Boumedienne MEDDAH**, professeur de l'université de Mascara pour l'encadrement, les encouragements et pour sa disponibilité et ses orientations qu'il m'a accordés au cours de la réalisation de ce travail de recherche.

Je tiens à remercier Monsieur **Mohamed BOUCHEKARA**, professeur de l'université de Mascara pour m'avoir honoré de présider le jury de cette thèse.

Merci tout particulièrement Madame **Fatiha DJAFRI** et Madame **Ayada DJAFRI** professeurs de l'université d'Oran, qui ont accepté de juger ce travail.

J'exprime ici toute ma reconnaissance envers Monsieur **LAZOUNI A.** Professeur, Université de Tlemcen Mascara pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissant à **Monsieur le Directeur du Laboratoire Du Ministère du Pétrole, SANAA, YEMEN** pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et facilité les analyses au cours de mes séjours de recherche et pour toute sa disponibilité et son aide précieuse tout au long de mon séjour.

Mes sincères remerciements à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de cette thèse.

# *Dédicaces*

*A mon guide dans ma vie, le symbole de tendresse, et mon soutien, mon mari*

*A mes chers parents*

*Mes chers enfants*

*A mes frères et mes soeurs*

*A ma belle famille*

*A tous ceux qui me sont chers*

Je dédie cette modeste thèse

## ***SOMMAIRE***

Sommaire.....	I
Liste des figures .....	VI
Liste des tableaux .....	XI
Liste des abréviations.....	XVI
Introduction générale.....	01

### ***Partie I : Etude Bibliographique***

I. La pollution des eaux.....	04
I.1. Introduction.....	04
I.2. Les sources de la pollution.....	06
I.2.1. La pollution naturelle.....	06
I.2.2. Source urbaine.....	06
I.2.3. La pollution industrielle.....	06
I.2.4. Source agricole.....	07
I.2.5. Source microbiologique.....	08
I.3. Les types de polluants.....	08
I.3.1. polluants organiques.....	08
I.3.2. Polluants inorganiques.....	10
I.4. Paramètres de pollution des eaux.....	11
I.4.1 Les matières en suspension (MES).....	11
I.4.2. Les sels minéraux.....	11
I.4.3. Les éléments nutritifs.....	11
I.4.4. Les micro-organismes.....	12
I.4.5. Les matières colorantes.....	12
I.5. Pollution de l'eau par les métaux lourds.....	13

I.5.1. Généralités sur les métaux lourds.....	13
I.5.2. Définition.....	14
I.5.3. Source d'émission.....	14
I.5.4. Les rejets des métaux lourds dans l'eau.....	16
I.5.5. La toxicité par les métaux lourds.....	16
I.5.6. Normes et réglementations .....	17
I.5.7. Normes Algériennes .....	17
I.6. Généralités sur les métaux lourds: Plomb, Cuivre, Zinc et Cadmium.....	18
I.6.1. Le plomb .....	18
I.6.1.2. Propriétés physico-chimiques du plomb .....	19
I.6.1.3. Sources .....	19
I.6.1.4. Impact sur l'environnement.....	20
I.6.1.5. Effets du plomb sur la santé.....	21
I.6.1.6. Seuil à risque.....	23
I.6.2. Le cuivre.....	23
I.6.2.1. Généralités et sources.....	23
I.6.2.2. Les propriétés chimiques .....	24
I.6.2.3. Effet sur la santé.....	25
I.6.2.4. Impact sur l'environnement.....	26
I.6.3. Le zinc.....	28
I.6.3. 1. Généralités et sources.....	28
I.6.3.2. Les propriétés chimiques.....	29
I.6.3.3. Effet sur la santé.....	29
I.6.3.4. Impact sur l'environnement.....	30
I.6.4. Le cadmium.....	32
I.6.4.1. Généralités et sources.....	32

I.6.4.2. Les propriétés chimiques.....	33
I.6.4.3. Effet sur la santé.....	34
I.6.4.4. Impact sur l'environnement.....	35
I.7. Elimination des ions de métaux lourds.....	37
I.7.1. La Précipitation chimique.....	37
I.7.2. La Précipitation d'hydroxyde.....	37
I.7.3. Echange d'ions.....	38
I.7.4. Les procédés à Membrane.....	39
I.7.5. Ultrafiltration .....	39
I.7.6. L'osmose inverse.....	39
I.7.7. Nanofiltration (NF).....	40
I.7.8. Electrodialyse.....	40
I.7.9. La Coagulation –floculation .....	41
I.7.10. Flottation .....	41
I.7.11. Méthodes électrochimiques.....	42
I.8. Adsorption .....	42
I.8.1. Définition.....	42
I.8.2. Mode d'adsorption.....	42
I.8.3. Adsorption des métaux lourds.....	45
I.8.3.1. Adsorbants.....	45
a) Charbons actifs.....	46
b) Zéolithes.....	46
c) Gels de silice.....	47
d) Adsorbants à base de polymères.....	47
e) Les alumines activées.....	47

I.8.3.2. Isotherme d'adsorption.....	48
I.8.3.2.1. Isotherme de Langmuir.....	50
I.8.3.2. Isotherme de Freundlich.....	52
I.8.3.3. Cinétique d'adsorption.....	54
I.8.3.3.1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	55
I.8.3.3.2. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre	55
I.8.3.4. Facteurs affectant l'adsorption .....	56
a- Propriétés de l'adsorbat .....	56
b- Propriétés de l'adsorbant .....	57
I.8.3.5. Utilisation industrielle de l'adsorption.....	57
a- Application de l'adsorption en phase gazeuse.....	57
b- Application de l'adsorption en phase liquide.....	58
I.8.3.6. Les critères de choix d'adsorbants industriels.....	58
I.8.3.7. Les propriétés physiques des adsorbants.....	59
I.8.3.8. Domaines d'application de l'adsorption .....	59

## ***Partie II : Matériels et méthodes***

II. Matériels et méthodes .....	61
II.1. Matériels utilisés .....	61
II.1.1. La diatomite.....	61
II.1.1.1. Principaux gisements de diatomite en Algérie.....	63
II.1.1.2. La production algérienne de diatomite.....	63
II.1.1.3. Caractéristique physiques de diatomite .....	65
II.1.1.4. Composition chimique de diatomite.....	65
II.1.1.5. Domaines d'utilisation de la diatomite .....	65
II.1.2. La scorie volcanique (pouzzolane naturelle).....	67



II.2. Sites d'échantillonnage.....	70
II.2.1. Sites d'échantillonnage de la diatomite .....	70
II.2.1.1. Localisation du gisement de TAHLAIT ENOF Sig.....	70
II.2.2. Sites d'échantillonnage de la scorie.....	71
II.2.2.1. Localisation du gisement de Béni-Saf .....	71
II.3. Préparation des échantillons .....	72
II.4. Caractérisation physico-chimique des matériaux .....	72
II.4.1. Diffraction des rayons X .....	73
II.4.2. Spectroscopie infrarouge.....	74
II.4.3. Fluorescence X .....	75
II.4.4. Détermination de la surface spécifique par la méthode BET.....	76
II.4.5. Capacité d'échange cationique .....	77
II.4.6. Le pH de point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) .....	78
II.5. Étude de l'adsorption des métaux sur les adsorbants.....	78
II.5.1. Isotherme d'absorption en fonction du pH. ....	78
II.5.2. Détermination de l'effet de la taille des particules des solides.....	79
II.5.3. Etudes de la cinétique.....	80
II.5.3.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre .....	80
II.5.3.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	81
II.5.4. Etudes de l'isotherme d'adsorption.....	82
II.5.4.1. Modélisation des isothermes.....	82
II.5.4.2. Modèle de Langmuir.....	82
II.5.4.3. Modèle de Freundlich.....	83
II.5.5. Dosage des cations métalliques par spectrophotométrie d'absorption atomique.....	84

### *Partie III : Résultats et Discussions*

III. Résultats et discussions.....	85
III.1.Résultats de la caractérisation de la diatomite et la scorie.....	85
III.1.1.Diffraction des rayons X (DRX) .....	85
III.1.2.Spectroscopie Infrarouge.....	87
III.1.3.La surface spécifique BET.....	89
III.1.4.La capacité d'échanges cationique (CEC) .....	91
III.1.5.La composition chimique.....	92
III.1.6. Détermination du Point de Charge Zéro (PZC) des matériaux.....	94
III.2. Etude de l'adsorption des métaux en système batch.....	96
III.2.1.Cuivre.....	96
III.2.1.1.Isotherme d'adsorption en fonction du pH.....	96
III.2.1.2. Effet de la taille des particules de l'adsorbant.....	98
III.2.1.3.L'effet du temps de contact sur l'adsorption du cuivre.....	99
III.2.1.4.Isotherme d'adsorption et de sorption du cuivre.....	104
III.2.1.5.Modélisation des équilibres isothermes de sorption.....	106
III.2.2.Zinc.....	112
III.2.2.1.Isotherme d'adsorption en fonction du pH.....	112
III.2.2.2. Effet de la taille des particules de l'adsorbant.....	114
III.2.2.3.L'effet du temps de contact sur l'adsorption du cuivre.....	115
III.2.2.4.Isotherme d'adsorption et de sorption du cuivre.....	120
III.2.2.5.Modélisation des équilibres isothermes de sorption.....	121
III.2.3.Plomb.....	127
III.2.3.1.Isotherme d'adsorption en fonction du pH.....	127
III.2.3.2. Effet de la taille des particules de l'adsorbant.....	129
III.2.3.3.L'effet du temps de contact sur l'adsorption du cuivre.....	130

III.2.3.4. Isotherme d'adsorption et de sorption du cuivre.....	134
III.2.3.5. Modélisation des équilibres isothermes de sorption.....	135
III.2.4. Cadmium.....	140
III.2.4.1. Isotherme d'adsorption en fonction du pH.....	140
III.2.4.2. Effet de la taille des particules de l'adsorbant.....	142
III.2.4.3. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du cuivre.....	143
III.2.1.4. Isotherme d'adsorption et de sorption du cuivre.....	147
III.2.4.5. Modélisation des équilibres isothermes de sorption.....	148
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>153</b>
<b>Références bibliographique</b> .....	<b>157</b>

## *Liste Des Figures*

<b>Figure I.1.</b> Différents types d'isothermes .....	52
<b>Figure II.1.</b> diatomées.....	62
<b>Figure II.2.</b> Roche de la diatomite .....	62
<b>Figure II. 3.</b> Scorie volcanique.....	68
<b>Figure II.4.</b> Carte de situation des sites de prélèvement de la diatomite et de la scorie.....	71
<b>Figure III.1.</b> Diffractogramme des rayons X de la diatomite .....	86
<b>Figure III.2.</b> Diffractogramme des rayons X de la scorie .....	86
<b>Figure III.3.</b> Spectre Infrarouge de la diatomite .....	88
<b>Figure III.4.</b> Spectre Infrarouge de la scorie .....	89
<b>Figure III.5.</b> Courbes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> par la méthode BET de la diatomite .....	90
<b>Figure III.6.</b> Courbes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> par la méthode BET de la scorie .....	91
<b>Figure III.7.</b> Détermination pH <sub>PZC</sub> de la diatomite et la scorie .....	95
<b>Figure III.8.</b> Effet du pH sur l'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie .....	97
<b>Figure III.9.</b> Variation du pH final de la solution en fonction du pH initial.....	98
<b>Figure III.10.</b> Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur le taux d'élimination du cuivre.....	99
<b>Figure III.11.</b> Cinétique d'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie.....	100
<b>Figure III.12.</b> Courbes illustrant le modèle cinétique du premier ordre pour l'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie .....	102
<b>Figure III.13.</b> Courbes illustrant le modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie .....	103
<b>Figure III.14.</b> Isotherme d'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie.....	106

<b>Figure III.15.</b> Isothermes d'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie (Selon le modèle de Langmuir).....	108
<b>Figure III.16.</b> Isothermes d'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie (Selon le modèle de Freundlich).....	109
<b>Figure III.17.</b> Effet du pH sur l'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie.....	113
<b>Figure III.18.</b> Variation du pH final de la solution en fonction du pH initial.....	114
<b>Figure III.19.</b> Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur le taux d'élimination du zinc.....	115
<b>Figure III.20.</b> Cinétique d'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie.....	116
<b>Figure III.21.</b> Courbes illustrant le modèle cinétique du premier ordre pour l'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie .....	117
<b>Figure III.22.</b> Courbes illustrant le modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie .....	119
<b>Figure III.23.</b> Isotherme d'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie.....	121
<b>Figure III.24.</b> Isothermes d'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie (selon le modèle de Langmuir).....	122
<b>Figure III.25.</b> Isothermes d'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie (selon le modèle de Freundlich).....	124
<b>Figure III.26.</b> Effet du pH sur l'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie.....	128
<b>Figure III.27.</b> Variation du pH final de la solution en fonction du pH initial.....	128
<b>Figure III.28.</b> Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur le taux d'élimination du plomb .....	129
<b>Figure III.29.</b> Cinétique d'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie.....	129
<b>Figure III.30.</b> Courbes illustrant le modèle cinétique du premier ordre pour l'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie .....	130

<b>Figure III.31.</b> Courbes illustrant le modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie .....	133
<b>Figure III.32.</b> Isotherme d'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie.....	124
<b>Figure III.33.</b> Isothermes d'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie (Selon le modèle de Langmuir).....	136
<b>Figure III.34.</b> Isothermes d'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie (Selon le modèle de Freundlich).....	137
<b>Figure III.35.</b> Effet du pH sur l'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie	141
<b>Figure III. 36.</b> Variation du pH final de la solution en fonction du pH initial.....	142
<b>Figure III.37.</b> Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur le taux d'élimination du cadmium .....	143
<b>Figure III.38.</b> Cinétique d'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie.....	144
<b>Figure III.39.</b> Courbes illustrant le modèle cinétique du premier ordre pour l'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie.....	145
<b>Figure III.40.</b> Courbes illustrant le modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie .....	146
<b>Figure III.41.</b> Isotherme d'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie.....	148
<b>Figure III.42.</b> Isothermes d'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie (Selon le modèle de Langmuir).....	149
<b>Figure III.43.</b> Isothermes d'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie (Selon le modèle de Freundlich).....	150

## *Liste Des Tableaux*

<b>Tableau I.1.</b> Principales industries de rejets des métaux lourds.....	15
<b>Tableau I.2.</b> Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels...	18
<b>Tableau I.3.</b> Propriétés chimiques du cuivre .....	25
<b>Tableau I.4.</b> Propriétés chimiques du Zinc .....	29
<b>Tableau I.5.</b> Les propriétés chimiques du Cadmium .....	33
<b>Tableau I.6.</b> Principales caractéristiques physiques des adsorbants.....	48
<b>Tableaux I.7.</b> Signification du facteur de séparation RL.....	51
<b>Tableau II.1.</b> Les principaux gisements de diatomite de l'ouest Algérien.....	64
<b>Tableau III.1.</b> Propriétés physico-chimique de la diatomite et la scorie.....	92
<b>Tableau III.2.</b> Composition chimique de la diatomite et de la scorie.....	93
<b>Tableau III.3.</b> Constantes et coefficients des modèles cinétiques de l'adsorption du cuivre .....	104
<b>Tableau III.4.</b> Les constantes des isothermes d'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie .....	110
<b>Tableau III.5.</b> Capacité d'adsorption du cuivre sur quelques adsorbants.....	111
<b>Tableau III.6.</b> Constantes et coefficients des modèles cinétiques de l'adsorption du zinc .....	119
<b>Tableau III.7.</b> Les constantes des isothermes d'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie .....	125
<b>Tableau III.8.</b> Capacité d'adsorption du zinc sur quelques adsorbants .....	126
<b>Tableau III.9.</b> Constantes et coefficients des modèles cinétiques de l'adsorption du plomb.....	133
<b>Tableau III.10.</b> Les constantes des isothermes d'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie.....	138
<b>Tableau III.11.</b> Capacité d'adsorption du plomb sur quelques adsorbants.....	139

<b>Tableau III.12.</b> Constantes et coefficients des modèles cinétiques de l'adsorption du cadmium.....	147
<b>Tableau III.13.</b> Les constantes des isothermes d'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie.....	151
<b>Tableau III.14.</b> Capacité d'adsorption du cadmium sur quelques adsorbants .....	152



## Liste des abréviations

**%**: Pourcentage  
**° C** : Degré cellcus  
**µm** : micromètre  
**Å** : Angström  
**BET**: Brunauer, Emmett et Teller  
**CEC**: Capacité d'échange cationiqueæ  
**cm** : Centimètre  
**DRX**: Diffraction des rayons X  
**ENOF**: Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux  
**g** : Gramme  
**h**: Heures  
**IR**: infra rouge  
**IUPAC** : International Union of Pure and Applied Chemistry  
**kJ** : kilojoule  
**Km** : kilomètre  
**Ln** : logarithme  
**M :mol**  
**Meq** : milliéquivalent  
**mg** : Milligramme  
**Min** : minute  
**ml** : Millimètre  
**mm** : Millimètre  
**mmol** :millimole  
**N** : Normale  
**NF** : norme française  
**nm** : Nanomètre  
**OCDE** :Organisation de Coopération et de Développement Economique  
**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé  
**pH**: Potentiel d'hydrogène  
**PZC** : Point de Charge Zéro  
**t** : Temps  
**tr/min** :  
**WBG** : World Bank Group  
**WHO** :World Health Organisation

**Introduction générale :**

La relation entre les sociétés humaines et leur environnement a atteint un seuil critique de dégradation de ce dernier. Cette criticité est due au fait que la vitesse d'assimilation par la nature des déchets générés par l'humanité est restée constante, alors que celle de sa dégradation a augmenté d'une manière exponentielle. Le déséquilibre étant en faveur de la pollution, il est évident que l'on s'achemine vers des phénomènes d'irréversibilité (**Ramade, 1995**).

L'accroissement du nombre de sites industriels et des activités humaines, a eu un impact néfaste sur l'environnement, suite aux quantités importantes d'espèces toxiques générées et émises dans la nature, sous différents états : gazeux, solides ou liquides. Ceci constitue un grand souci pour les autorités publiques, par les conséquences pouvant avoir lieu sur les espèces vivantes et leur environnement.

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau (**Cazenave et Nerem, 2002**).

Les métaux sont présents à l'état naturel dans les roches, l'eau, l'air et le sol; ils sont également produits par les activités humaines, notamment les activités industrielles et minières. Certains métaux sont des oligo-éléments essentiels à

l'homme, tel le chrome et le zinc, dont leur déficit provoque des problèmes de santé (**Stumm, 1992**). D'autres peuvent être toxiques, entraînant des pathologies aiguës ou chroniques. Cette toxicité est très dépendante du type d'élément concerné, de la dose et de la durée de l'exposition. Les métaux sont rejetés dans l'atmosphère, où ils peuvent couvrir de grandes distances, s'accumuler sur certains sites et contaminer sols, rivières ou nappes d'eau souterraines. La destruction de certains produits industriels qui contiennent ces métaux (comme les piles des montres au mercure brûlées dans les incinérateurs), contribue à la contamination de l'environnement. En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés. C'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement.

Cette situation alarmante doit pousser les acteurs concernés, de près ou de loin, à trouver des méthodes de dépollution ou de proposer des procédés industriels moins polluants afin de préserver les ressources en eau et assurer une continuité de la vie à toutes les espèces existantes sur terre et aussi préserver la faune et la flore. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions de métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes de rejets.

Plusieurs méthodes ont été utilisées, des processus physiques et chimiques ont été largement étudiés pour éliminer les métaux lourds. Certains de ces processus sont : la coagulation (**Karthik et al., 2008**), la flottation, la précipitation chimique (**Collon et al., 2004**) l'ultrafiltration (**Thekkedath et al., 2007**), les méthodes électrochimiques (**Kowalik et al., 2008**). Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur les techniques d'adsorption. Cette technologie a déjà montré son potentiel

dans le traitement de polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatiles.

L'utilisation du charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour l'adsorbant le plus efficace grâce à sa forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique, mais le coût du traitement pour l'obtenir est élevé, ce qui rend ce dernier non concurrentiel du point de vue économique. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles (**Bailey et al., 1999; Fiset et al., 2000**) tel que des zéolithes naturelles, les cendres volcaniques et surtout des argiles (**James, 1986; Paradas et al., 1993**), écailles d'arachides (**Randall et Hautala, 1975**), écailles de cacao (**Fiset et al., 2002**) et noix de coco (**Bosinco et al., 1996**), des pelures d'oignons (**Kumar et al., 1980**), les déchets de grignons d'olives et les noyaux de dattes (**kula et al., 2008; Bouchenafa-Saib et al., 2005**).

Pour tenter de résoudre le problème et à fin de mieux répondre à la problématique posée, L'objectif de notre travail est de développer une technique de dépollution par sorption simple, performante et respectueuse de l'environnement sur des supports disponibles et peu coûteux, car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant à l'état brut. Nous avons étudié l'adsorption de quelques ions métalliques : le cuivre, le zinc, le plomb et le cadmium, sur une diatomite et une Scorie volcanique d'origine Algérienne.

## I. La pollution des eaux

### I.1. Introduction

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels (**Eckenfelder, 1982**). Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

- Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, etc. Cette diminution de l'O<sub>2</sub> dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.
- La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels (**Thomazeau, 1981**).

- Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation (**Dégerment, 1978**). Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate et d'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie (**Berne et Cordonnier, 1995**).
- Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).
- La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé. L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...) (**Berne et Cordonnier, 1995**).

## **I.2. Les sources de la pollution**

### **I.2.1. La pollution naturelle**

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds. Des éruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine des pollutions (**Miquel, 2001**).

### **I.2.2. Source urbaine**

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les  $\frac{3}{4}$  des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun (**Grosclaude, 1999**).

### **I.2.3. La pollution industrielle**

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel (**Grosclaude, 1999**). Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...),
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),
- des métaux (traitements de surface, métallurgie),
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),
- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),
- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc. (Colas, 1977).

#### **I.2.4. Source agricole**

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés (Guy-Pierre, 1997).



### **I.2.5. Source microbiologique**

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives (**Guy- Pierre, 1997**).

### **I.3. Les types de polluants**

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) (**Koller, 2004**).

#### **I.3.1. polluants organiques**

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires, en particulier). Elles provoquent l'appauvrissement en

oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension, elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les microorganismes vont le chercher dans les sulfates dissous ( $\text{SO}_4^{-2}$ ), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris (**Koller , 2004**).

Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques (**Mayet, 1994**), mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de l'eau. Ils posent en effet des problèmes, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (eutrophisation...), que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable.

La pollution des eaux par les composés organiques de synthèse (produits phytosanitaires) s'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les processus de production de l'eau potable (**olivier, 2005**).

Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités : rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques (**Miquel, 2001**).

### **I.3.2. Polluants inorganiques**

Les métaux lourds constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine (**Edeline, 1993**).

Ces éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement (**OCDE, 2001**). Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes (**Koller, 2004**).

## **I.4. Paramètres de pollution des eaux**

### **I.4.1 Les matières en suspension (MES)**

Elles désignent toutes les matières organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau pour donner une eau trouble. Les MES diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent (**Koller, 2004**).

### **I.4.2. Les sels minéraux**

Les sels minéraux représentent des polluants majeurs par les masses mises en jeu ainsi que par leurs effets biologiques. Ils affectent la potabilité des eaux superficielles, même pour usages industriels si leur concentration est assez importante (**Koller, 2004**).

### **I.4.3. Les éléments nutritifs**

L'agriculture n'est pas la seule responsable des rejets dans l'environnement d'azote, de phosphates et d'autres éléments nutritifs bien que dans les pays développés, elle joue un rôle majeur à cet égard et est d'environ les 2/3 des rejets d'azotes dans les masses superficielles d'eau douce et de mer et d'environ 1/3 de phosphore (**OCDE, 2001**). L'azote est déjà présent en abondance dans la nature comme résidu de la vie des végétaux (humus du sol), des animaux (lisiers) et des hommes (rejets d'eaux usées industrielles ou domestiques). Il peut aussi être apporté par des engrais minéraux de synthèse. Les nitrites sont rarement présents dans les eaux de surface (moins de 1mg/l), mais leur présence peut être suspecte car elle est souvent liée à une détérioration microbiologique de l'eau. En revanche, les nitrates (stade final

de l'oxydation de l'azote) sont beaucoup plus abondants. Ils sont très solubles et peuvent s'infiltrer dans le sol et dans les eaux souterraines ou se déverser dans les cours d'eau par ruissellement. Les limites imposées en 2001 sont de 50 mg/L et de 0.1 à 0.5 mg/L pour les nitrates et nitrites, respectivement (**Graindorge et Landot, 2007**).

#### **I.4.4. Les micro-organismes**

L'origine de la pollution microbiologique peut être au niveau de la ressource (eau brute, ouvrage de captage), mais elle peut être aussi dans le réseau ou dans les ouvrages de stockage, l'eau peut subir des dégradations et notamment des contaminations microbiologiques. Ce sont, par exemple, les intrusions de pollutions extérieures par des retours d'eau ou des fuites, des phénomènes de corrosion ou de perméabilisation liés à la nature des matériaux (**Graindorge et Landot, 2007**).

#### **I.4.5. Les matières colorantes**

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières en suspensions organiques. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées (**Tamez Uddin et al., 2009**). En outre, les produits de dégradation de certains colorants sont toxiques. L'adsorption est largement utilisée pour éliminer ces polluants des eaux usées.

## I.5. Pollution de l'eau par les métaux lourds

### I.5.1. Généralités sur les métaux lourds

Depuis la révolution industrielle à ce jour, les eaux douces sont tout le temps exposées à la pollution avec ses diverses formes. Les eaux qui sont plus exposées à la pollution due aux métaux lourds sont les eaux près des centres d'enfouissement techniques, si leurs lixiviats ne sont pas dotés d'une station d'épuration moderne qui utilise des procédés appropriés aux traitements des métaux lourds et les eaux usées des miniers. Ajoutant aussi les eaux de ruissellements qui traversent les champs où on utilise des engrais, insecticides et pesticides contenant des métaux lourds (**Loué, 1993**).

L'eau est un vecteur transportant ces métaux lourds de leurs sources jusqu'à notre corps humain en passant par les chaînes alimentaires (fruits, légumes, algues, poissons, viande animale et l'eau potable). Même si les métaux lourds sont à l'état de trace, qui ne constituent pas un réel danger dans un environnement précis, leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes jusqu'à atteindre des concentrations critiques qui les rendent dangereux, de nombreux ions de métaux lourds sont connus pour être toxiques ou cancérigènes. A cet effet leur élimination des eaux usées et potables devient impérative et une priorité majeure afin d'assurer une protection à long terme de l'écosystème.

Les métaux lourds toxiques présentant un intérêt particulier dans le traitement des eaux usées industrielles sont le zinc, le cuivre, le nickel, le mercure, le cadmium, le plomb et le chrome (**Mimane et al., 2000**).

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

- Les métaux lourds sont non biodégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques dans des limites de tolérance.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques (**Dinetto, 1997**).

### **I.5.2. Définition**

On appelle métal lourd, l'élément naturel (métal ou métalloïde dans certains cas) caractérisé par une masse volumique assez élevée, supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>. Actuellement dans la nature, 41 métaux et 5 métalloïdes sont identifiés (**Olivier, 2005**). Les métaux lourds sont des éléments ayant des poids atomiques entre 63,5 et 200,6, et une densité supérieure à 5,0 (**Srivastava et Majumder, 2008**). Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à causer des problèmes même présents sous formes de traces de l'ordre du microgramme par litre (**Valiron, 1989**).

### **I.5.3. Source d'émission**

Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie, ... . La circulation routière génère des pollutions aux plombs et zinc (**Duverneuil, 1997**). Ceux ci sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ils sont présents dans les roches, ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger à proprement parler. L'exploitation des

gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques, vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants. Outre ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds participe à leur diffusion dans l'environnement.

**Tableau I.1.** Principales industries de rejets des métaux lourds

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



#### **I.5.4. Les rejets des métaux lourds dans l'eau**

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées. L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme (**Thomazeau, 1981**).

#### **I.5.5. La toxicité par les métaux lourds**

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

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. La toxicité du mercure est par exemple connue depuis l'Antiquité, La plupart du temps, les effets toxiques des

métaux lourds concernent le système nerveux, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes (**Edeline, 1993**).

#### **I.5.6. Normes et réglementations**

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règle sur l'épandage des boues ou la mise en décharge.

#### **I.5.7. Normes Algériennes**

Les normes de rejets prévoient des seuils stricts à ne pas dépasser pour chaque métal, ainsi qu'une valeur maximale cumulant l'ensemble des concentrations des métaux lourds présents. Avant qu'elles ne soient rejetées dans le milieu naturel et ne le dégradent, elles doivent impérativement obéir à des normes établies pour protéger les milieux récepteurs contre la pollution

Le décret du dix juillet 1993, relatif aux rejets d'effluents liquides industriels (**Journal Officiel, 1993**) fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quand à l'émission de métaux lourds dans l'environnement. Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30°C et un pH qui doit être compris entre 5.5 et 8.5.

Le tableau ci-dessous indique les normes de rejets de quelques métaux lourds en Algérie.

**Tableau I.2.** Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels

Eléments	Valeurs maximale (mg/l)
CN	0.1
Al	5
Cd	0.2
Cr <sup>+3</sup>	3
Cr <sup>+6</sup>	0.1
Fe	5
Mn	1
Hg	0.01
Ni	5
Pb	1
Cu	3
Zn	5
Phénols	0.5

## I.6. Généralités sur les métaux lourds: Plomb, Cuivre, Zinc et Cadmium

### I.6.1. Le plomb

Le plomb est un métal lourd largement utilisé dans les activités métallurgiques dès l'antiquité et redécouvert au moment de la révolution industrielle. Les intoxications massives aiguës et chroniques par le plomb ont été bien constatées en milieu professionnel (Gilfillan, 1965; Duc et al., 1994). Il est également un polluant environnemental, on le trouve surtout dans les sols et l'atmosphère au voisinage de sites industriels (fonderies, usines de fabrication et de recyclage de batteries) et dans les zones de fort trafic automobile, Les poussières et les peintures des habitats anciens et dégradés, mais aussi l'eau de boisson et à un degré moindre, l'alimentation, sont des

sources souvent insidieuses d'exposition des populations au plomb (**Bellinger, 1994; Alessio et al., 2000**).

#### **I.6.1.2. Propriétés physico-chimiques du plomb**

Ce métal est dense paradoxal, d'une couleur grise argentée, mou, malléable, flexible et facile à laminier, il se ternit à l'eau, facile à tréfiler tant qu'il est sous forme de gros fils (**Etienne, 1993**) ; avec un nombre atomique  $Z : 82$ ,  $MM : 207.21$ . Le plomb se fond à  $327.5^{\circ}\text{C}$  ; il émet des vapeurs vers  $500^{\circ}\text{C}$ , qui s'oxydent facilement au contact de l'air, il en est de même des poussières (**Budvari et al., 1996; Hernberg, 2000**).

#### **I.6.1.3. Sources**

Le plomb est un métal existant à l'état naturel qui est présent partout dans l'environnement (dans les roches, le sol, l'eau et l'air). Les concentrations de plomb atmosphérique ont fortement augmenté lors de la révolution industrielle, surtout au début des années vingt avec l'introduction des additifs à base de plomb dans l'essence des voitures. Actuellement cependant, la concentration de plomb dans l'air a diminué de manière spectaculaire dans tous les pays industrialisés, suite aux mesures réglementaires concernant notamment l'essence et les rejets dans l'environnement. L'eau potable à pH acide est une source d'exposition lorsqu'elle circule dans des canalisations en plomb ou comportant des soudures au plomb, mais cette voie ne représente habituellement qu'une petite partie de l'absorption quotidienne totale des populations. Les aliments peuvent également constituer une source d'apport en plomb, ils contiennent cet élément provenant du sol, de l'eau utilisée dans leur transformation et de l'utilisation de boîtes de conserve à brasures de plomb pour leur conservation. La

vaisselle en céramique, en cristal et en étain, peuvent participer de manière importante à l'absorption quotidienne. L'exposition professionnelle au plomb se rencontre dans les usines de métallurgie du plomb et du zinc, dans la fabrication des accumulateurs et batteries, etc. Les nouvelles technologies ont quasi supprimé la présence de plomb dans les imprimeries, autrefois très fortement contaminées.

Les écailles de peinture à base de plomb peuvent constituer une menace pour les enfants si ceux-ci les ingèrent. Le décapage ou le sablage des vieilles peintures pendant des rénovations domiciliaires produisent également des particules de plomb que les occupants de la maison peuvent inhaler ou avaler. La composition des peintures est aujourd'hui réglementée dans la législation (**Alessio et al, 2000**).

#### **I.6.1.4. Impact sur l'environnement**

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère, une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par les productions de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb (**Flora et al., 2012**).

De ce fait la pollution au plomb est un problème mondial. Il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dans l'environnement, d'autres activités telles que la combustion de combustibles, des procédés industriels et la combustion des déchets solides, y contribuent aussi.

Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. Ils souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions des phytoplanctons peuvent être perturbées lorsque le plomb est présent. Le phytoplancton est une source importante d'oxygène dans les mers et beaucoup d'animaux marins plus gros s'en nourrissent.

Les fonctions du sol sont perturbées par l'intervention du plomb, spécialement près des autoroutes et des terres agricoles, où des concentrations extrêmes peuvent être présentes. Les organismes du sol souffrent alors aussi de l'empoisonnement au plomb. Le plomb est un produit chimique particulièrement dangereux car il peut s'accumuler dans des organismes individuels, mais aussi dans la chaîne alimentaire tout entière.

#### **I.6.1.5.Effets du plomb sur la santé**

L'OMS classe le plomb parmi les dix produits chimiques gravement préoccupants pour la santé publique qui appellent une action des États Membres pour protéger la santé des travailleurs, des enfants et des femmes en âge de procréer.

L'Organisation élabore actuellement des lignes directrices sur la prévention et la prise en charge de l'intoxication au plomb qui fourniront aux responsables de l'élaboration des politiques, aux autorités de santé publique et aux professionnels de la santé, des orientations reposant sur des données factuelles sur les mesures qu'ils

peuvent prendre pour protéger la santé des enfants et des adultes contre l'exposition au plomb (**OMS, 2014**).

Le plomb peut causer des dommages au système nerveux (**Mathee et al., 2013**). Le plomb peut également endommager les reins, le foie et le système reproducteur, processus cellulaires de base et les fonctions cérébrales. Les symptômes d'intoxication sont l'anémie, l'insomnie, des maux de tête, des étourdissements, de l'irritabilité, la faiblesse des muscles, des hallucinations et des dommages rénaux (**Naseem et Tahir, 2001**).

L'exposition à long terme à des niveaux de plomb même relativement bas ou l'exposition à court terme à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine. Le saturnisme est une pathologie directement et exclusivement liée à l'absorption de plomb. Le plomb est absorbé dans le sang et déposé dans les os et les autres tissus où il est entreposé. L'exposition aiguë provoque des coliques et des encéphalites accompagnées parfois d'ataxie, de convulsions, de coma et même de décès. L'exposition chronique peut entraîner chez l'enfant une déficience de son développement intellectuel, des problèmes de comportement, une altération de la fonction auditive et une perturbation de la croissance. Les symptômes précoces peuvent comporter une fatigue persistante, de l'irritabilité, une perte d'appétit, de l'anémie, des maux d'estomac, de l'insomnie, de la constipation et des maux de tête. Les effets à long terme chez les adultes comprennent une hausse de la pression artérielle, de l'anémie, des problèmes rénaux et éventuellement une déficience spermatique (**Carrier et al., 2012**).

Pendant la grossesse, le plomb passe de la mère au fœtus et cela d'autant plus que la contamination a lieu pendant le troisième trimestre. Par le passé, on remarquait

une augmentation des avortements spontanés et des accouchements d'enfants mort-nés chez les travailleuses de l'industrie du plomb exposées à des niveaux élevés de ce métal. Les jeunes enfants sont un groupe à risque élevé, notamment à cause de l'ingestion, déjà évoquée, de vieilles peintures. En outre, ils absorbent plus de plomb par rapport à leur poids corporel que les adultes; ils se développent à un rythme rapide et sont donc d'autant plus sensibles aux effets nocifs du plomb. Les enfants absorbent par ailleurs une proportion de plomb supérieure en provenance des sources alimentaires (absorption pouvant atteindre 50% comparativement à environ 10% chez les adultes **(Cabut, 1998)**).

#### **I.6.1.6. Seuil à risque**

Il existe un certain consensus scientifique pour estimer qu'une toxicité peut survenir à des niveaux de 100 à 150 µg par litre de sang. Il semble toutefois que des effets subcliniques puissent survenir à des plombémies de 50 µg/litre de sang. Un dépassement de 200 µg/l doit amener à un suivi médical et environnemental. Le seuil de 400-450 µg/l demande le plus souvent une intervention de chélation en plus des autres mesures **(Cabut, 1998)**.

### **I.6.2. Le cuivre**

#### **I.6.2.1. Généralités et sources**

Le cuivre est un métal très courant car il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante. Dans l'environnement, il est généralement présent autour des sites sidérurgiques ou métallurgiques. Les sites d'électrolyse sont aussi des grands consommateurs de cuivre **(Olivier, 2005)**.



Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible (**Hurlbut et Klein, 1982**).

Le cuivre est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd (**Wedepohl, 1995**); il est présent dans la nature sous forme sulfurés comme la covellite (CuS), le chalcocite (Cu<sub>2</sub>S), la chalcopyrité (CuFeS<sub>2</sub>) et la bornite (Cu<sub>3</sub>FS<sub>3</sub>) ou oxydé sous forme malchite [CuCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>], le chrysocolle [CuSiO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O] et la chalcantile [CuSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O]. C'est un métal qui est beaucoup utilisé pour la fabrication des ustensiles de cuisine, des chaudières, des échangeurs de chaleurs. On l'utilise également dans la fabrication de toitures, les canalisations des eaux et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion. Il est aussi utilisé dans la fabrication des câbles électriques.

Ces dernières années, la production du cuivre a augmenté d'une manière vertigineuse grâce à ses caractéristiques mécaniques, chimiques et électriques. De ce fait, des quantités de cuivre ont augmenté dans l'environnement en polluant les eaux, le sol et l'air. Les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine (**Edeline, 1993**).

### **I.6.2.2. Les propriétés chimiques**

Elément chimique de numéro atomique  $Z = 29$ . C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie,

il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacale, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (**Lavwerys, 2003**).

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous :

**Tableau I.3.** Propriétés chimiques du cuivre

<b>Numéro atomique</b>	29
<b>Masse atomique</b>	63.546 g/mol
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1.9
<b>Masse volumique</b>	8.9 g/cm <sup>3</sup> à 20°C
<b>Température de fusion</b>	1083°C
<b>Température d'ébullition</b>	2595°C

### **I.6.2.3. Effet sur la santé**

Le cuivre réalise un travail essentiel dans le métabolisme des animaux. Mais l'ingestion excessive de cuivre entraîne de graves préoccupations toxicologiques, tels que des vomissements, des crampes, des convulsions, voire la mort (**Paulino et al., 2006**).

Le cuivre est une substance très commune qui est naturellement présente dans l'environnement et se diffuse dans l'environnement par des phénomènes naturels. Les hommes utilisent énormément le cuivre, il est utilisé par exemple dans l'industrie et

dans l'agriculture (utilisation de la bouillie bordelaise par exemple). La production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, de ce fait, les quantités de cuivre dans l'environnement ont augmenté. On peut trouver du cuivre dans beaucoup de type d'aliments, dans l'eau et dans l'air. A cause de cela on absorbe des quantités importantes de cuivre chaque jour en mangeant, buvant et respirant. L'absorption de cuivre est nécessaire, car le cuivre est un élément qui est essentiel pour la santé, mais des quantités excessives peuvent causer des problèmes de santé importants. La plupart des composés du cuivre se déposent et se lient aux sédiments de l'eau ou aux particules du sol (**Emsley, 1993**).

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort (**Hosovski et al., 1990**).

#### **I.6.2.4. Impact sur l'environnement**

La production mondiale de cuivre est toujours en augmentation. Ce qui signifie que de plus en plus de cuivre se retrouve dans l'environnement. Les fleuves déposent sur leurs rives des boues contaminées par du cuivre, du fait du rejet d'eaux usées. Le cuivre pénètre dans l'air principalement lors de la combustion de combustibles fossiles. Il reste dans l'air pendant une période assez longue avant de se déposer lorsqu'il pleut. Il se retrouve alors essentiellement dans le sol (**Lespagnol et al., 2003**). Par conséquent, les sols peuvent contenir une grande quantité de cuivre après que le cuivre de l'air se soit déposé. Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources

naturelles et par les activités humaines. On peut citer quelques exemples de sources naturelles: poussières soufflées par le vent, pourrissement de la végétation, feu de forêt, et dispersion de gouttelettes d'eau de mer. Quelques exemples d'activité humaine contribuant à la dispersion du cuivre ont déjà été donnés, on peut citer d'autres exemples: l'exploitation minière, la production de métaux, la production de bois et la production de fertilisants aux phosphates. Comme le cuivre est dispersé à la fois par des procédés naturels et humains; il est très énormément diffusé dans l'environnement. On le trouve souvent près des mines, des installations industrielles, des décharges et des broyeurs d'ordure. Quand le cuivre se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Par conséquent, il ne voyage pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, le cuivre peut parcourir de longue distance, que se soit suspendue sur des particules de boue ou comme ion libre.

Le cuivre ne se détruit pas dans l'environnement et, de ce fait, il peut s'accumuler dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Sur les sols riches en cuivre, seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre (**Chaignon, 2001**). C'est pourquoi, il n'y a pas beaucoup de diversité de plantes près des industries rejetant du cuivre. Du fait des effets sur les plantes, le cuivre est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Le cuivre peut sérieusement influencer ce qui se passe sur les terres agricoles, suivant l'acidité du sol et la présence de matière organique. Malgré cela, les engrais contenant du cuivre sont toujours utilisés. Le cuivre peut interrompre l'activité du sol, car il influence de façon négative l'activité des microorganismes et des vers de terre (**Chaignon, 2001**). La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait. Quand le

sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations (**Arris, 2008**).

### **I.6.3. Le zinc**

#### **I.6.3.1. Généralités et sources**

Le zinc est un oligo-élément qui est essentiel pour la santé humaine. Il est important pour les fonctions physiologiques des tissus vivants et régule de nombreux processus biochimiques. Cependant, trop de zinc peut causer des problèmes de santé éminents, tels que des crampes d'estomac, des irritations cutanées, des vomissements, des nausées et une anémie (**Oyaro et al., 2007**).

Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du zinc est +2. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable (**Emsley, 1993**).

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers: le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % des volumes de zinc utilisés dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels...etc. Le laiton, alliage de cuivre et de zinc et le bronze, alliage de cuivre et d'étain auquel on ajoute parfois du zinc, consomment 19 % du zinc. Les alliages de zinc pour pièces moulées (automobile, biens d'équipement manager, pièces industrielles, ....) représentent 14 % de la consommation de zinc, les produits

chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) 11% (Duverneuil, 1999).

### I.6.3.2. Les propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du Zinc sont données dans le tableau ci-dessous (Emsley, 1993)

**Tableau 1.4.** Propriétés chimiques du Zinc

<b>Numéro atomique</b>	30
<b>Masse atomique</b>	65,37 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1.6
<b>Masse volumique</b>	7,11 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
<b>Température de fusion</b>	420°C
<b>Température d'ébullition</b>	907°C
<b>Rayon atomique (Van Der Waals)</b>	0.138 nm
<b>Rayon ionique</b>	0,074 nm (+2)
<b>Isotopes</b>	5
<b>Configuration électronique</b>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Energie de première ionisation</b>	904,5 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de deuxième ionisation</b>	1723 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Potentiel standard</b>	- 0,763 V
<b>Découverte</b>	Connu dès l'antiquité

### I.6.3.3. Effet dur la santé

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de zinc, qui peut être plus élevé lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer

des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques (**Prasada, 1993**).

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances (**Prasada, 1993**). Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de zinc, trop de zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires (**Harryet al., 1989**). Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait (**Prasada, 1993**).

#### **I.6.3.4. Impact sur l'environnement**

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui basiquement signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement (**Crine, 1992**).

L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau. Poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc. D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines (**Prasada, 1993**).

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. Du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer. Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes, le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés. Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait (**Arris, 2008**).



#### **I.6.4.Le cadmium**

Le cadmium est un métal blanc argenté avec des teintes de bleu appartenant à la famille des métaux de transition. Le cadmium se trouve souvent associé dans les roches aux éléments du même groupe, comme le zinc et le mercure. La valence  $\text{Cd}^{2+}$  est la valence la plus souvent rencontrée dans l'environnement et est vraisemblablement la seule valence du cadmium dans les systèmes aqueux (McLaughlin et Singh, 1999).

Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux. En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du zinc et du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus.

##### **I.6.4.1.Généralités et sources**

Le cadmium est un métal blanc argenté, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air. Il a des propriétés physiques proches de celle du zinc. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Il est ductile, malléable et résiste à la corrosion atmosphérique ce qui en fait un revêtement de protection pour les métaux ferreux. Les principaux composés du cadmium utilisés dans l'industrie sont l'oxyde ( $\text{CdO}$ ), le sulfure ( $\text{CdS}$ ), le chlorure ( $\text{CdCl}_2$ ), le bromure ( $\text{Cd Br}_2$ ) et le sulfate ( $\text{CdSO}_4$ ). La production du cadmium s'est considérablement amplifiée depuis la seconde guerre mondiale. Dans le monde occidental elle s'élevait à 15000 tonnes en 1990 (Emsley, 1993).

On peut trouver principalement le cadmium dans la croûte terrestre. Il est toujours présent en combinaison avec du zinc. Il est présent aussi dans l'industrie

comme sous-produit inévitable de l'extraction du zinc, du plomb et du cuivre. On le trouve dans les pesticides et les engrais, il peut donc pénétrer dans l'environnement par le sol.

#### I.6.4.2. Les propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est déplacé par le zinc métallique en solution : il est donc plus noble que le zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds (Emsley, 1993).

**Tableau 1.5.** Les propriétés chimiques du Cadmium

<b>Numéro atomique</b>	48
<b>Masse atomique</b>	112,4 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,7
<b>Masse volumique</b>	8,7 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
<b>Température de fusion</b>	321°C
<b>Température d'ébullition</b>	767°C
<b>Rayon atomique (Van Der Waals)</b>	0.154nm
<b>Rayon ionique</b>	0,097 nm (+2)
<b>Configuration électronique</b>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>
<b>Energie de première ionisation</b>	866 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de deuxième ionisation</b>	1622 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Potentiel standard</b>	-0,402 V
<b>Découverte</b>	1817. Son nom vient de la mine de zinc de Kadmos près de Thèbes

### I.6.4.3. Effet sur la santé

L'absorption de cadmium se fait essentiellement par la nourriture. Les aliments qui sont riches en cadmium peuvent augmenter de façon importante les concentrations en cadmium du corps humains. On peut citer quelques exemples d'aliments riches en cadmium: le foie, les champignons, les moules, les mollusques, les crustacées, la poudre de cacao et les algues séchées. On est exposé à un niveau significativement plus élevé de cadmium lorsque des gens fument. Les fumées de tabac transportent le cadmium dans les poumons. Le sang le transporte à travers tout le reste du corps où il peut augmenter les effets du cadmium déjà présent du fait d'une alimentation riche en cadmium (**Godt et al., 2006**). D'autres expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons (**Seidal et al., 1993**). L'inhalation d'une fumée contenant 1 mg m<sup>-3</sup> de cadmium peut mener à de ces graves problèmes respiratoires (**WBG, 1998**). Cependant, les mêmes problèmes peuvent survenir si l'individu s'expose à des faibles concentrations de cadmium pendant une longue période (20 µg m<sup>-3</sup> pendant 20 ans) (**WHO, 2000**).

Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins (**Barbier et al., 2005**). Le cadmium s'accumule dans les reins, où il endommage les mécanismes de filtration. Cela entraîne l'excrétion de protéines essentielles et de sucre hors de l'organisme et d'autres dommages aux reins. Il faut beaucoup de temps pour que le cadmium qui s'est accumulé dans les reins soit excrété du corps (**Godt et al., 2006**).

Le cadmium a un effet sur le système reproducteur, le cadmium semble interférer avec la voie stéroïdogénique ovarienne. De faibles concentrations de cadmium stimuleraient la biosynthèse ovarienne de progestérone alors que des concentrations élevées la bloqueraient (**Henson et Chedrese, 2004**). L'exposition des femmes enceintes au cadmium est associée à un poids de naissance faible et à une augmentation de l'avortement spontané (**Frery et al., 1993**). Le cadmium pourrait également exercer un puissant effet "oestrogénique" *in vivo* et avoir des effets décelables en provoquant un développement mammaire et utérin à des concentrations comparables à celles mesurées dans l'environnement (**Johnson et al., 2003**).

Plusieurs études ont montré une forte relation entre l'intoxication par le cadmium et des dommages osseux. Le cadmium est impliqué dans les occurrences de la maladie d'Itai-Itai qui présente comme symptômes la diminution de la minéralisation des os, des taux élevés d'ostéoporose et une douleur osseuse (**Kazantzis, 1979**).

Il existe plusieurs preuves de la cancérogénicité du cadmium, notamment en ce qui concerne le cancer rénal chez l'Homme (**Kolonel, 1976; Il'yasova, 2005**). L'IARC (International Agency for Research on Cancer) a en conséquence classifié le cadmium comme un élément carcinogène du groupe I (**Goyer et al., 2004**).

#### **I.6.4.4. Impact sur l'environnement**

Une grande quantité de cadmium est libérée dans l'environnement de façon naturelle. Environ 25 000 tonnes de cadmium sont libérées par an. Environ la moitié de ce cadmium est libéré dans les rivières lors de l'usure de la roche et, du cadmium est libéré dans l'air lors des feux de forêts et par les volcans (**Kabata-Pendias et al., 2001**). Le reste du cadmium relâché provient des activités humaines. Les flux de

déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols (**Mensch et Baize, 2004**). Ces flux proviennent par exemple de la production de zinc, des engrais bio-industriels. Du cadmium peut aussi être rejeté dans l'air lors de la combustion des déchets (ménagers) et lorsqu'on brûle des combustibles fossiles. Grâce à la mise en place de règle, peu de cadmium pénètre maintenant dans l'eau lors des rejets de déchets ou d'eaux usées provenant des particuliers ou des industries (**He et al., 2005**). Une autre source importante d'émission de cadmium est la production de fertilisants non naturels à base de phosphate. Une partie du cadmium se retrouve dans le sol après que le fertilisant ait été appliqué sur les terres agricoles et le reste du cadmium se retrouvent dans les eaux de surface quand les déchets provenant de la production des fertilisants sont rejetés par les entreprises de production (**Mortvedt et Beaton, 1995**).

Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues. Ces boues riches en cadmium peuvent polluer aussi bien les eaux de surface que les sols.

Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols (**McBride, 2004**). Quand le cadmium est présent dans les sols cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter. Les sols acidifiés amplifient la consommation de cadmium par les plantes (**Mensch et Baize, 2004**). C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Le cadmium peut s'accumuler dans leur organisme. Les vaches ont des quantités importantes de cadmium dans leurs reins de ce fait. Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensibles à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations

et ceci a des conséquences pour la structure du sol. Quand les concentrations en cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol (Staessen et al., 1995).

### **I.7. Elimination des ions de métaux lourds**

Le rejet brutal et massif de résidus toxiques dans le milieu naturel notamment les métaux lourds a conduit à l'apparition de nombreux risques pour l'équilibre du milieu naturel et des écosystèmes, mais aussi pour l'homme lui-même, le producteur de ces déchets, et instigateur de ce grand déséquilibre. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives. Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques.

#### **I.7.1. La Précipitation chimique**

La précipitation chimique est efficace et de loin le procédé le plus largement utilisé dans l'industrie (Ku et Jung, 2001), car il est relativement simple et peu coûteux à exploiter. Dans les procédés de précipitation, les produits chimiques réagissent avec les ions de métaux lourds pour former des précipités insolubles. La formation de précipités peut être séparée de l'eau par sédimentation ou filtration. Et l'eau traitée est ensuite décantée et convenablement déchargée ou réutilisée.

#### **I.7.2. La Précipitation d'hydroxyde**

La technique chimique la plus largement utilisée est la précipitation d'hydroxydes en raison de sa relative simplicité, le faible coût et la facilité de contrôle

du pH (**Huisman et al., 2006**). Les solubilités des hydroxydes de métaux divers sont réduites au minimum dans la gamme de pH de 8.0 à 11.0. Les hydroxydes de métaux peuvent être éliminés par floculation et sédimentation.

Pour améliorer la précipitation de la chaux, des cendres volantes a été utilisées comme un matériau d'ensemencement (**Chen et al., 2009**). Dans le processus de précipitation par un hydroxyde, l'addition de coagulants tels que l'alun, des sels de fer, et des polymères organiques peut améliorer l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées. La précipitation d'hydroxyde génère de grandes quantités de boues de densité relativement faible, ce qui peut présenter des problèmes de déshydratation et d'élimination (**Kongsricharoern et Polprasert, 1995**). Les hydroxydes de métaux sont amphotères, et les métaux mélangés créer un problème à l'aide d'hydroxyde de précipitation car le pH idéal pour un métal peut mettre un autre métal dans la solution. Les agents complexants sont dans les eaux usées, ils vont inhiber la précipitation d'hydroxyde de métal.

### **I.7.3. Echange d'ions**

La technique de l'échange d'ions a été largement utilisée pour éliminer les métaux lourds des eaux usées en raison de nombreux avantages qu'elle présente, tels que la capacité de traitement élevée, une efficacité d'enlèvement élevé et une cinétique rapide (**Kang et al., 2004**). Les résines échangeuses d'ions, en résine synthétique et ou naturelle, ont la capacité spécifique d'échanger les cations avec les métaux présents dans les eaux usées. Parmi les matériaux utilisés dans les processus d'échange d'ions, les résines synthétiques sont souvent préférées du au fait de leur efficacité supérieure (**Alyüz et Veli, 2009**). La fixation d'ions de métaux lourds par les résines échangeuses

d'ions est affectée par certains paramètres tels le pH, la température, la concentration en métaux initiale et le temps de contact (**Gode et Pehlivan, 2006**).

#### **I.7.4. Les procédés à Membrane**

Les Technologies de filtration membranaire avec différents types de membranes sont très prometteurs pour l'élimination des métaux lourds et ce pour leur rendement élevé, la facilité du procédé et l'encombrement réduit. Les procédés à membrane utilisés pour éliminer les métaux lourds des eaux usées sont l'ultrafiltration, l'osmose inverse, la nanofiltration et de l'électrodialyse (**Thekkedath et al., 2007**).

#### **I.7.5. Ultrafiltration**

L'ultrafiltration est une technique à membrane qui nécessite des pressions transmembranaires faibles utilisée pour l'enlèvement des matières dissoute et colloïdale.

Du fait que la taille des pores de membranes d'ultrafiltration est plus grande que les ions métalliques (dissous sous forme d'ions hydratés ou complexés) avec un poids moléculaire assez, ces ions traversent facilement à travers les membranes. Pour l'obtention des rendements en élimination des ions métalliques, l'ultrafiltration micellaire renforcée et de d'ultrafiltration renforcée en polymère ont été proposées (**Thekkedath et al., 2007**).

#### **I.7.6. L'osmose Inverse**

Le procédé d'osmose inverse utilise des membranes semi-perméables, permettant au fluide purifié de la traverser, tout en rejetant les contaminants. L'osmose inverse est l'une des techniques capables d'éliminer un grand nombre d'espèces dissoutes dans l'eau. Il représente plus de 20% de la capacité de dessalement du monde



(Shahalam et al., 2002). L'osmose inverse constitue présentement une option de traitement des eaux usées de plus en plus utilisée dans l'industrie chimique et le génie de l'environnement (Thekkedath et al., 2007).

### **I.7.7. Nanofiltration**

La nanofiltration est le procédé intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse. La nanofiltration est considérée comme une technologie prometteuse pour le rejet des ions de métaux lourds tels que le nickel (Murthy et Chaudhari, 2008), le chrome (Muthukrishnan et Guha, 1999), le cuivre (Cséfalvay et al., 2009 et Ahmad et Ooi, 2010) et l'arsenic (Nguyen et al., 2009 et Figoli et al., 2010) dans les eaux usées. Les avantages du procédé de la NF se résument à la facilité d'utilisation, la fiabilité et la consommation d'énergie relativement faible ainsi que le rendement élevé de l'élimination des polluants (Erikson, 1988).

### **I.7.8. Electrodialyse**

L'électrodialyse est un autre procédé à membrane pour la séparation des ions à travers les membranes chargées à partir d'une solution en utilisant un champ électrique comme force motrice. Dans la plupart des procédés d'électrodialyse, les membranes échangeuses d'ions sont utilisées. Les membranes sont en fait de deux types de base: échangeuses de cations et membranes échangeuses d'anions. Ce procédé a été largement utilisé pour la production d'eau potable et l'eau dessalée, le traitement des effluents industriels, la récupération de matières utiles à partir d'effluents et la production de sel (Sadrzadeha et al., 2009). L'électrodialyse est également considérée comme une méthode prometteuse dans le traitement des eaux usées chargées des métaux lourds.

### I.7.9. La Coagulation –floculation

La coagulation -floculation suivie d'une décantation et de la filtration est également utilisée pour éliminer les métaux lourds des eaux usées. Beaucoup de coagulants sont largement utilisés dans les procédés classiques de traitement des eaux usées tels que l'aluminium, le sulfate ferreux, le chlorure ferrique, ce qui entraîne l'élimination efficace des particules des eaux usées et des impuretés par neutralisation de la charge de particules et par enchevêtrement des impuretés sur l'hydroxyde de métal amorphe formé précipité. La floculation est l'action de polymères pour former des ponts entre les floes et lier les particules en gros agglomérats ou de grumeaux. Une fois que les particules en suspension sont floculées en particules plus grosses, elles peuvent généralement être enlevées ou séparées par filtration, ou flottation. Aujourd'hui, de nombreux types de flocculants, tels que le sulfate de polyferrique et de polyacrylamide, sont largement utilisés dans le traitement des eaux usées, cependant, il est presque impossible d'éliminer les métaux lourds dans les eaux usées directement par ces flocculants actuels (**Karthik et al., 2008**).

### I.7.10. Flottation

La flottation a été utilisée pour séparer les métaux lourds des rejets miniers en utilisant la fixation par bulle. La flottation à air dissous, flottation ionique et précipitation -flottation sont les principaux procédés de flottation pour l'élimination d'ions métalliques. La flottation à air dissous permet par les micro-bulles d'air pour fixer les particules en suspension dans l'eau en développant des agglomérats de plus faible densité (que l'eau), provoquant ainsi l'élévation des floes à la surface où ils peuvent être éliminés par raclage (**Lundh et al., 2000**), cette technique a été largement

étudiée pour éliminer les métaux lourds dans les années 1990 (**Waters, 1990, Tassel et al., 1997 et Tessele et al., 1998**). Le processus de flottation ionique est basé sur la transmission des espèces métalliques ioniques hydrophobes dans les eaux usées par l'utilisation d'agents tensio-actifs et le retrait subséquent de ces espèces hydrophobes par des bulles d'air (**Polat et Erdogan, 2007**).

#### **I.7.11. Méthodes électrochimiques**

Les méthodes électrochimiques étaient utilisées pour le plaquage des ions métalliques sur une surface cathodique et la récupération des métaux à l'état de métal élémentaire. Les procédés électrochimiques n'ont pas été largement appliqués en traitement des eaux du fait des investissements relativement importants et l'approvisionnement en électricité, de sorte qu'ils cependant, avec les règles strictes de l'environnement concernant le rejet des eaux usées, les technologies électrochimiques ont retrouvé leur importance dans le monde entier au cours des deux dernières décennies (**Wang et al., 2007**).

#### **I.8. Adsorption**

L'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour l'élimination des polluants, à cause de sa grande capacité d'épurer les eaux contaminées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé mais reste très onéreux et nécessite en plus une régénération, constituant un facteur limitant. Ceci a donc encouragé des travaux de recherche en les orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et largement disponibles. En effet la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon

prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance, sa régénération, etc.

### **I.8.1. Définition de l'adsorption**

L'adsorption est une interaction entre une molécule, un ion (adsorbat) et la surface d'un solide (le catalyseur). C'est donc un processus qui se produit à l'interface solide/gaz et ou liquide, conduisant à un changement de phase du soluté ou à la transformation d'une surface solide. L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface (**Chitoure, 1981; Huchon, 2006**).

### **I.8.2. Mode d'adsorption**

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption) (**Chitoure, 1981**).

**La physisorption :** est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces

de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.

L'adsorption physique sur les solides est fréquemment mise en œuvre pour la purification des gaz ou la séparation des solutés d'avec les solvants. C'est enfin la seule méthode dont on dispose pour mesurer avec exactitude la surface d'un solide poreux ou pulvérulent, en l'occurrence les catalyseurs et les pigments (**Laffranque et al., 1993**).

**La chimisorption** : est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals (plus de 100 kJ/mole) avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique. Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures, les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants, le séchage ... (**Chitoure, 1981; Slasli, 2002**).

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

L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures. Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation à savoir (**Koller ; 2001**):

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemple des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange rachud

### **I.8.3. Adsorption des métaux lourds**

#### **I.8.3.1. Adsorbants**

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange (**Humphrey et al., 2001**). Les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC). Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolithes, les

gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées (Harker et al., 2002).

#### a) Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la purification d'eau, l'élimination d'odeur (Coulson et al., 1979).

#### b) Zéolithes

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ . Les zéolithes se distinguent par leurs structures cristallines conduisant à des micropores réguliers de taille uniforme, d'où le nom de tamis moléculaire (Koller, 2001). Les zéolithes ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium ( $\text{Na}^+$ ), le potassium ( $\text{K}^+$ ), le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), le lithium ( $\text{Li}^+$ ), etc. La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. En règle générale, une zéolite riche en aluminium a une grande affinité pour l'eau et d'autres molécules polaires tandis qu'une zéolite pauvre

en aluminium est plutôt hydrophobe et adsorbe les hydrocarbures (**Coulson et al., 1979**). Les ions contenus dans les zéolithes peuvent être substitués par d'autres types d'ions et cette modification peut changer les propriétés d'adsorption des zéolithes pour les rendre plus adéquates à des applications spécifiques.

### c) Gels de silice

Les gels de silice ( $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique). Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé. La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques, le traitement du gaz naturel (**Coulson et al., 1979**).

### d) Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques (**Coulson et al., 1979**).

### e) Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et



sont couramment utilisées pour le séchage (Coulson et al., 1979 ; Kasprzyk-Hordern, 2004).

**Tableau I.6 :** Principales caractéristiques physiques des adsorbants (Lagherie, 1993)

Adsorbant	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ( $\text{kg m}^{-3}$ )
Charbons actifs	400 à 2 000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

### I.8.3.2. Isotherme d'adsorption

Dans le cas d'une suspension aqueuse, les équilibres solide/liquide sont étudiés grâce à la détermination de l'isotherme d'adsorption. Elle représente la variation de la quantité  $q_e$  adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  du composé adsorbable, à une température donnée. La courbe  $q_e = f(C_e)$  représente l'isotherme d'adsorption. La quantité de molécules (adsorbat) adsorbée à l'équilibre s'exprime en nombre de mole ou en masse d'adsorbat par masse de solide.

Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbat en solution aqueuse et un adsorbant. En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbat, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs couples ( $C_e$ ,  $q_e$ ). Ces

données expérimentales peuvent ensuite être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur allure par **Brunauer, Deming et Teller en 1938**.

Parmi un grand nombre de modèle, les isothermes de Langmuir, de Freundlich (1906) sont couramment utilisées pour la détermination de la capacité maximum d'adsorption des matériaux et la constante d'adsorption  $K_{ads}$  qui caractérise les interactions adsorbant-adsorbé (**Boulinguez et al., 2008, Ferrandon et al. 1995, Guetai et al. 2005, Ozcan et Safa et al., 2005 ; Kavitha et Namasivayam, 2007**). La première est basée sur un modèle thermodynamique de l'adsorption et la deuxième bien qu'empirique, donne le plus souvent une très bonne représentation des résultats expérimentaux (**Ferrandon et al. 1995**). Par ailleurs, d'autres modèles utilisés dans le domaine de l'adsorption des gaz sur les solides ont été transposés à la phase liquide. Ce sont les équations de **Temkin (1941), Fowler-Guggenheim (1965), Hill (1947) et Elovich (1962)**. Elles sont linéarisables et permettent la détermination de deux paramètres: la constante d'équilibre adsorbé-adsorbant et l'énergie d'adsorption (**Ferrandon et al., 1995**). Le modèle de Temkin est plus particulièrement utilisé pour la détermination de la variation d'énergie d'adsorption adsorbant-adsorbé (**Ferrandon et al., 1995, Kavitha Namasivayam, 2007 ; Hameed et al., 2008**). Des modèles encore plus récents de Kiselev et Dubinin–Radushkevich sont utilisés pour la détermination de constante de formation de complexe entre molécules adsorbées et surface solide (**Ozcan et Safa al., 2005, Kavitha et Namasivayam, 2007**).

Les principaux modèles d'adsorption qui seront utilisés dans notre étude sont décrits ci-dessous.

### I.8.3.2.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes (**Weber et al., 1991**).

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche;
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de sites identiques. Elle s'exprime par :

$$\frac{x}{m} = \frac{b(x/m)_o \cdot C_e}{1 + bC_e} \quad (I.1)$$

Ou sous sa forme linéaire :

$$\frac{C_e}{x/m} = \frac{1}{b \cdot (x/m)_o} + \frac{C_e}{(x/m)_o} \quad (I.2)$$

Avec,  $C_e$  : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)

$(x/m)$  : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)

$(x/m)_o$  : capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

$b$  : paramètre de Langmuir.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$ , défini par **Weber et al. (1974)** et repris par **Ozcan (2006)**.

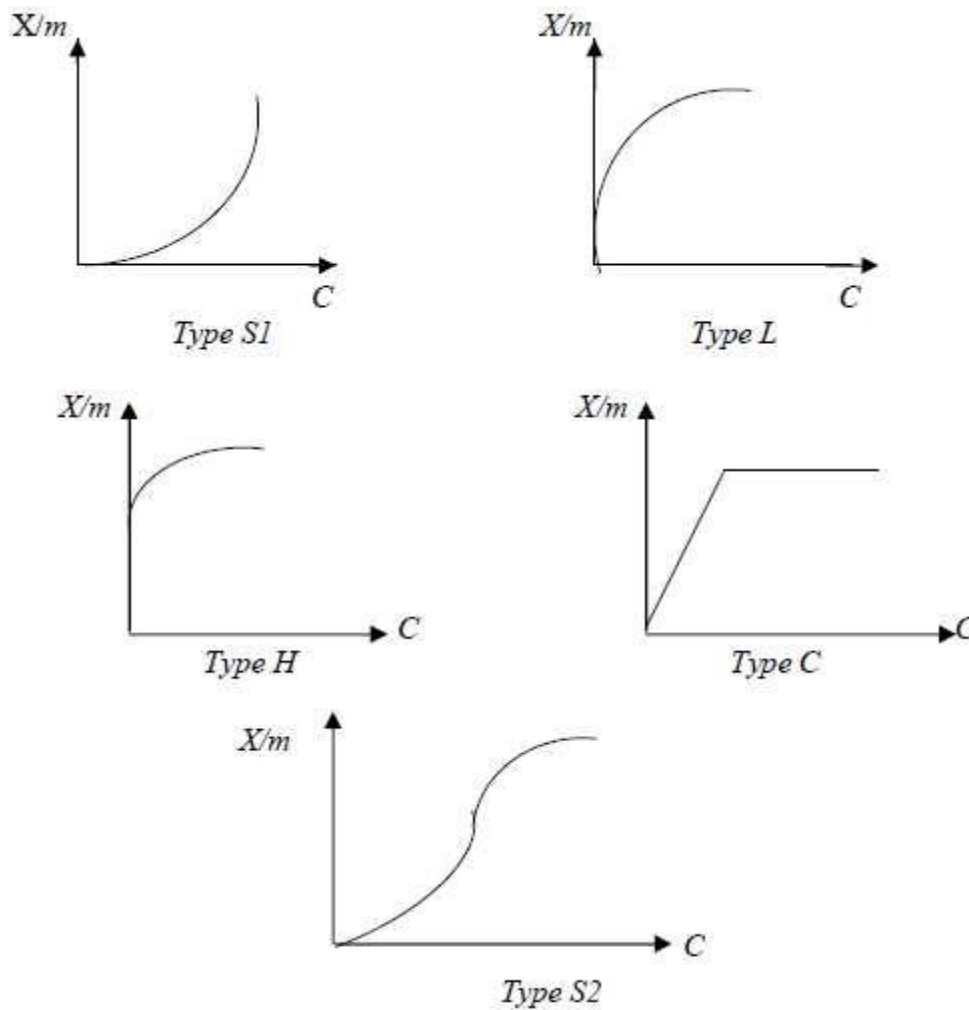
$$R_L = 1/(1 + b \cdot C_0) \quad (I.3)$$

**Tableau I.7.** Signification du facteur de séparation  $R_L$

Valeur de $R_L$	Type de l'isotherme
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

Ce modèle peut être présenté par cinq types d'isothermes, expriment les divers modes de fixation du soluté sur le solide (**Weber et al. 1991**):

- **Type S1 et S2:** Indiquent une adsorption « verticale » de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- **Type L :** Indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- **Type H:** Ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Type C:** la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage. Il concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.



**Figure I.1:** Différents types d'isothermes (Weber et al., 1991)

#### I.8.3.2.2. Isotherme de Freundlich

Freundlich a mené plusieurs études concernant l'adsorption; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer lorsque la quantité adsorbée croît par suite des répulsions s'exerçant entre les molécules ou radicaux adsorbés (**Immyl et al., 2001**).

En se basant sur ces constatations, Freundlich a établi les relations suivantes:

La tension superficielle d'un corps dissout à la concentration  $C$  peut s'exprimer par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha C_e^{1/n} \quad (1.4)$$

En dérivant l'équation par rapport à la concentration du corps dissout, on obtient  $d\sigma/dC_e$ , qu'on peut reporter dans l'équation de Gibbs qui devient :

$$\Gamma = K' \cdot \left( \frac{C_e}{RT} \right) \cdot \alpha \cdot C_e^{(1/n)-1} \quad (1.5)$$

L'équation de Freundlich s'écrit alors :

$$\frac{x}{m} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.6)$$

Où :  $\sigma$  : tension superficielle (énergie accumulée en surface) ;

$\Gamma$  : excès positif ou négatif de substances dissoutes fixées par unité de surface;

$x$  : nombre de grammes de substances adsorbées;

$m$  : nombre de grammes de substances adsorbantes;

$(x/m)$ : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g);

$C_e$  : concentration à l'équilibre en mg/l;

$K_F$  et  $n$  : paramètres de Freundlich, caractéristique de la solution et de l'adsorbant, déterminées expérimentalement.

L'équation peut être linéarisée comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e \quad (1.7)$$

Des valeurs élevées de  $K_F$  et  $n$  traduisent une forte adsorption des solutés.  $n$  a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de 2.

### I.8.3.3. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible (Sun et Meunter, 2003).

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$ . (Kumar et al., 2007). Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption où plus courants sont comme suit:

### I.8.3.3.1. Modèle du cinétique pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (\text{I. 8})$$

Avec  $k_1$  la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre [ $\text{min}^{-1}$ ],  $q_t$  et  $q_e$  les capacités d'adsorption à l'instant  $t$  (mg d'adsorbat / g d'adsorbant) et à l'équilibre [mg d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement.

L'intégration de l'équation (I.8) donne

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{I. 9})$$

### I.8.3.3.2. Modèle du cinétique pseudo deuxième ordre

Une expression également très souvent utilisée est celle du pseudo-deuxième ordre. Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (\text{I. 10})$$

Avec  $k_2$  la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre [ $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ],  $q_t$  et  $q_e$  les capacités d'adsorption à l'instant  $t$  [mg d'adsorbat / g d'adsorbant] et à l'équilibre [mg d'adsorbat / g d'adsorbant], respectivement.



L'intégration de l'équation (I.10) donne

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I. 11})$$

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus

- Le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant;
- Le transfert de masse interne, qui implique la pénétration de l'adsorbât dans le système poreux de l'adsorbant;
- L'adsorption proprement dite.

Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption

#### **I.8.3.4. Facteurs affectant l'adsorption**

Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat (**Lajoie, 1999**).

##### **a- Propriétés de l'adsorbat**

Le taux d'adsorption augmente lorsque :

- La polarité diminue ;
- La concentration de l'adsorbat augmente ;
- L'ionisation ou la dissociation diminue ;

- La solubilité diminue ;
- La température augmente : l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant, l'adsorption physique est exothermique).

### **b- Propriétés de l'adsorbant**

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivantes de l'adsorbant doivent être considérées :

- La surface spécifique ;
- La distribution des tailles de pore ;
- La nature physico-chimique de la surface ;
- Le pH : le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique) (Sun et Meunter, 2003).

### **I.8.3.5. Utilisation industrielle de l'adsorption**

Les trois manifestations de l'adsorption par les solides, ont des applications pratiques et nombreuses. On comprend que les phénomènes provoquant une modification de la composition d'un mélange gazeux, d'un mélange liquide, puissent avoir des développements industriels par contre, l'adsorption des gaz et vapeurs purs, présente moins d'intérêt pratique.

#### **a- Application de l'adsorption en phase gazeuse**

Dans l'utilisation pratique des phénomènes d'adsorption des mélanges gazeux en vue de leur fractionnement, il ne faut pas oublier que le fonctionnement d'une colonne d'adsorption ou adsorbeur est par nature intermittent et doit comporter deux phases (Edeline, 1992).

- Une phase d'adsorption, qui doit être stoppée quand la zone de transfert de masse atteint la pureté recherchée, en sortie de la colonne: point de rupture ou point de fuite.
- Une phase consécutive de désorption ou régénération de l'adsorbant pour le rendre apte à une nouvelle phase d'adsorption et pour récupérer éventuellement l'adsorbât.

### **b-Application de l'adsorption en phase liquide**

On peut classer les applications de l'adsorption en phase liquide en deux domaines: celui du traitement des solutions diluées et celui du fractionnement des mélanges liquides, bien que, dans les deux cas, il s'agit toujours de séparation de composés chimiques. Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses (**Atkins, 1986**). Les traitements les plus importants:

- La décoloration des jus sucrés;
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs, et de la matière organique)
- La dessiccation des produits organiques industriels.

#### **I.8.3.6. Les critères de choix d'adsorbants industriels**

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont :

- haute capacité d'adsorption ;
- grande efficacité ;

- sélectivité élevée ;
- résistance physique ;
- inertie chimique ;
- aptitude à être régénéré facilement ;
- prix peu élevé.

### **I.8.3.7. Les propriétés physiques des adsorbants**

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques :

- porosité interne ;
- fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac
- masse volumique apparente de la couche en vrac ;
- masse volumique de la particule
- masse volumique vraie.
- surface spécifique des pores.
- rayon moyen des pores.
- capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais.

### **I.8.3.8. domaines d'application de l'adsorption**

Les nombreuses applications de l'adsorption on cite (**Koller, 2004**):

- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La catalyse ;

- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

## **II. Matériels et méthodes**

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de l'élimination de quelques métaux lourds par adsorption sur des matériaux naturels Algériens : une diatomite et une scorie volcanique, les cations métalliques étudiés sont : le plomb, le cadmium le zinc et le cuivre

Dans ce chapitre les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés sont illustrés. Nous présenterons les techniques de caractérisation des deux adsorbants susceptibles d'être prises en compte lors de l'adsorption des cations métalliques, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption en étudiant les effets de certains paramètres opératoires sur la cinétique de l'adsorption pour mieux appréhender les interactions sorbat-sorbant. Nous montrons également les isothermes de sorption et leurs modélisations dans le but de trouver les modèles les plus adéquats et identifier le mécanisme de sorption.

### **II.1. Matériels utilisés**

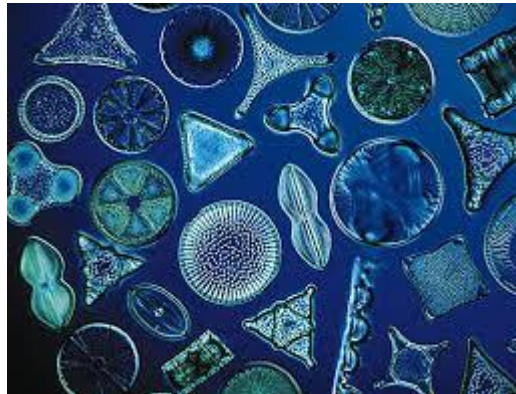
#### **II.1.1. La diatomite**

Dans notre thèse on s'intéresse à un matériau local appelé la diatomite qui se trouve en abondance en Algérie. La diatomite est aussi appelée kieselguhr, c'est une roche sédimentaire siliceuse, poreuse et friable formée entièrement ou presque de "squelettes" de diatomées.

Les diatomées ou Bacillariophycées font parties de l'embranchement des algues brunes (Chromophytes). Elles sont très anciennes car les premières diatomées fossiles datent du Crétacé (120 millions d'années), microscopiques dont la taille varie

de quelques  $\mu\text{m}$  à plus de  $500\mu\text{m}$  pour les plus grandes et unicellulaires. Elles sont principalement solitaires, mais peuvent aussi former des colonies rubanées, étoilées ou filamenteuses. Ces micro-algues unicellulaires constituent la majeure partie du phytoplancton lacustre et marin. Leur originalité réside dans le fait que la cellule possède une enveloppe externe, transparente et rigide. Cette enveloppe ou frustule est constituée de silice faiblement cristallisée et associée à des composants organiques (Gold, 2004).

Les diatomées sont capables de synthétiser un squelette en silice biogène amorphe ( $\text{SiO}_2$ ) qui compose leurs frustules à partir de la silice dissoute dans l'eau de mer et dans des conditions (concentration, pH, température) (Treguer, 2005).



**Figure II.1.diatomées**



**Figure II.2. Roche de la diatomite**

### **II.1.1.1. Principaux gisements de diatomite en Algérie**

L'Algérie se place au second rang comme puissance productive de diatomite dans le monde. Une vaste étendue de territoire bordant la méditerranée depuis l'ouest d'Oran jusqu'au sud de Rabelais (ancienne mer sahélienne), contient les gisements de très grande richesse. L'épaisseur des couches varie entre 20 et 50 mètres, Ces couches de diatomées marines sont constituées par une roche très riche en silice (Ouilis, 90%) (ENOF, 2000).

### **II.1.1.2. La production algérienne de diatomite**

Actuellement **3000 tonne/an** à partir du grand gisement de Kieselguhr de TAHALAIT (Sig wilaya de Mascara), exploité par la société nationale DIATAL, soit 300 ans de réserves à ce rythme d'exploitation (ENOF, 2005).

La diatomite à l'état brut fait l'objet de différentes phases de traitement en usine, comprenant concassage, séchage et broyage, sélection et calcination. Les principales propriétés des produits ainsi obtenus (inertie chimique; faible densité apparente; porosité, surface spécifique et capacité d'absorption des liquides élevées, pouzzolanite, ...) sont liés à leurs caractéristiques fondamentales: composition chimique et structure.



**Tableaux II.1.** Les principaux gisements de diatomite de l'ouest Algérien (Diatal, 2007).

Gisement (wilaya)	Composition (qualité)	Utilisation (production)
Moumene (Tlemcen)	$Al_2O_3$ 6% $CaO$ 13.34% $K_2O$ 0.87% $MgO$ 2.3 % $SiO_2$ 57.5 % $Fe_2O$ 2.3 %	Charge et absorbant
Tahalait (Mascara)	$Al_2O_3$ 3.32 % $CaO$ 12.8% $MgO$ 4.73% $SiO_2$ 59.86% $Fe_2O_3$ 1.5 %	Filtration, Charge et absorbant
Cadeau (Mascara)	Qualité moyenne	Charge, ciment
Abdel Malek Ramdane (Mostaganem)	$SiO_2 > 80$ % Peu carbonée	Charge et absorbant, ciment
Benzagouani (Mostaganem)		Charge et absorbant, ciment
Djebel-meni (Mostaganem)	Peu carbonée	Charge et absorbant, ciment
Guellal (Mostaganem et Relizane)	$Al_2O_3$ 3.5 % $CaO$ 13.3 % $K_2O$ 0.6 % $MgO$ 0.86 % $SiO_2$ 61.6 % $Fe_2O_3$ 2 %	Charge et absorbant, ciment

### II.1.1.3. Caractéristique physiques de diatomite

a) *La densité* : La densité absolue de la diatomite varie entre 1.9 et 2.3 analogue d'ailleurs à celle de l'opale qui forme également une silice hydratée.

b) *Le point de fusion* : Le point de fusion des diatomites est généralement situé entre 1.500 et 1.600° C pour certain qualité impures, le point de fusion descend cependant à 1.200 et 1.300° C.

c) *Porosité et pouvoir absorbant* : Une diatomite ayant un degré de porosité élevé ou un pouvoir absorbant important, est particulièrement intéressante comme produit de filtration ou comme isolant. Dans la plupart des diatomites, les propriétés poreuses et d'absorption variant avec la densité apparente. La porosité d'une diatomite de bonne qualité varie entre 80 et 85%. Plus la densité apparente est réduite plus le pouvoir absorbant sera grand (Sari et al., 2010).

### II.1.1.4. Composition chimique de diatomite

La diatomite est constituée par 65% à 90 % de silice hydratée. Cette particularité est due aux carapaces de ces algues que sont essentiellement siliceuses. En plus de la silice, la diatomite est composée de quantités variables de carbonate de chaux, d'oxyde de fer, d'aluminium d'eau et de matières organiques. avant utilisation industrielle on fait disparaître les matières organiques au moyen d'une légère calcination (Yuan et al., 2010).

### II.1.1.5. Domaines d'utilisation de la diatomite

Ce matériau peut être utilisé dans la purification des eaux potables (Frederic et Kadey, 1983; Aruntas et al., 1998; Arik et al., 2002), comme agent de filtration ou absorbant des pesticides en milieux poreux. La terre de diatomée est principalement

utilisée dans l'industrie comme adjuvants pour la filtration de liquides divers, notamment alimentaires (bière, vin, glucose, ...), pour la clarification des jus (**Van Buren, 1984**), elle utilisée aussi pour le raffinage de sucre (**Ladda Meesuk et la., 2008**), dans la construction et l'isolation thermique et la fabrication des antibiotiques et quelques sirops pharmaceutiques.

Les communautés de diatomées présentent de nombreuses qualités pour être utilisées en tant que bio-indicateurs. Elles constituent une grande source d'informations sur les caractéristiques de l'habitat dans lequel elles se développent (**Stoermer et Smol, 1999; Vizinet et De Reviere, 1995 ; Abrantes et al., 2007**). Les frustules broyées ont été utilisés comme un agent insecticide par son action sur les cires protectrices, favorisant ainsi une perte de liquide qui résulte en la déshydratation et la mort de l'insecte (**Gueho et al.,1977**).

L'utilisation des diatomées en médecine légale a fait l'objet de nombreux travaux et de nombreuses controverses depuis plusieurs dizaines d'années. Utilisées en France par l'Institut de Médecine Légale de Strasbourg. Le diagnostic de mort par noyade est toujours difficile à mettre en évidence pour la médecine légale. Les diatomées, entraînées par l'eau à l'intérieur de l'organisme, gagnent le système sanguin, les poumons, la moelle, etc.. . L'étude de la présence de ces algues dans ces différents tissus permet d'affiner le diagnostic. Elle permet également de montrer s'il y a eu déplacement ou non du corps (**Druart et al.,1997; Ludes et Coste, 1996**).

La diatomite est utilisée également en cosmétologie pour son caractère abrasif ainsi que son pouvoir absorbant, mais aussi et surtout en milieu industriel, en raison de sa résistance aux hautes températures, de son inertie aux acides et aux bases, et de son pouvoir absorbant. La diatomite est ainsi utilisée dans la fabrication de peintures, du

papier, du béton, de vernis, de pneus, d'allumettes.... Elle peut être utilisée comme agent abrasif, filtre, isolant ou encore comme stabilisant (**Vizinet et De Reviere, 1995**).

Il est aussi possible d'utiliser l'enveloppe des diatomées comme véhicule de médicaments car elles possèdent une répartition uniforme des pores sur leur structure et une neutralité chimique qui les rendent biocompatibles. Les chercheurs envisagent de remplir la frustule avec un médicament qui sera ensuite injectée dans le circuit sanguin.

La diatomée *Haslea ostrearia* présente dans les marennes produit un pigment bleu-vert appelé marennine responsable du verdissement des huîtres et joue donc par conséquent un rôle économique non négligeable (**Vizinet et De Reviere, 1995; Bachrach, 1935**).

La diatomite que nous avons utilisés dans ce travail est une diatomite Algérienne brute provenant du gisement de TAHLAIT ENOF Sig, se situe au sud-est de la ville de SIG Wilaya de Mascara. C'est une diatomite de couleur blanche à grise.

### **II.1.2. La scorie volcanique (pouzzolane naturelle)**

Les scories volcaniques ou pouzzolanes naturelles sont des fragments de magma vésiculaire de faible densité et sont projetés lors des explosions volcaniques. Peut être d'un atout économique important pour les pays qui disposent en abondance de ces matériaux.

La norme (**NF P18-308 ,1965**) décrit la pouzzolane comme une roche naturelle, constituée par des scories volcaniques, essentiellement composée de silice ( $\text{SiO}_2$ ), d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et d'oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

La norme (ASTM C 618-3, 2003) la décrit comme étant un matériau siliceux et alumineux qui ne possède par lui-même aucune valeur liante mais qui sous forme de poudre très fine et en présence d'humidité, réagit chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à des températures ordinaire pour former des composés possédant des propriétés liantes.



**Figure II. 3. Scorie volcanique**

La structure morphologique de type vacuolaire des scories volcaniques, ainsi que leur forme déchiquetée leur sont caractéristiques. Les vésicules de tailles variables que présentent les scories volcaniques sont dues aux gaz emprisonnés dans la lave ; plus celles-ci sont fluides moins elles sont vacuolaires. La forme extérieure provient des propriétés des explosions volcaniques qui provoquent l'éjection des lambeaux de laves constitutifs des scories volcaniques après refroidissement. Cette structure confère aux granulats une porosité remarquable ainsi qu'un haut pouvoir d'isolation thermique.

Les analyses chimiques réalisées sur les pouzzolanes de provenances très différentes (France, Italie, Madagascar, Réunion, Martinique, Guadeloupe, Zaïre et Ruanda) tendent bien à montrer que la couleur dominante de celles-ci reste

étroitement liée au rapport des pourcentages pondéraux des oxydes ferreux et ferriques  $\text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$  (**Geoffray et Valladeau, 1977**). La coloration des matériaux ne révélait que des variations du degré d'oxydation du fer présent et ne pouvait donc pas affecter la partie silicatée (**Sersale, 1980**).

Les scories volcaniques par toutes les caractéristiques qu'elles offrent de façon naturelle tant sur le plan physico-chimique que sur le plan économique trouvent un éventail toujours croissant de domaines de valorisation. Les principaux domaines d'utilisations sont :

**L'agriculture** : les scories volcaniques sont riches en silices, en alcalino-terreux et en oligo-éléments. Elles offrent pour certaines cultures l'avantage d'un milieu bien aéré, chimiquement inerte. Elles servent aussi au drainage des tranchées, à l'amendement des sols. Elles sont également utilisées en horticulture et cultures maraîchères.

**Fabrication des ciments** : Elles sont utilisées dans la fabrication de certains types de ciments (**Ezziane et al. 2007 ; Mouli et Khelafi, 2008**) comme constituant secondaire. Elles sont utilisées comme un produit plus ou moins réactif du point de vue hydraulique et donc sa présence accroît la maniabilité et diminue la capillarité du ciment.

Les scories volcaniques constituent un matériau dont le pourcentage en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  peut permettre son utilisation pour la synthèse des géopolymères (**Kamseu et al., 2009**) et de plus en plus certains auteurs l'utilisent comme source d'aluminosilicate pour produire des géopolymères (**Bondar et al., 2011; Lemougna et al., 2011**).

La pouzzolane volcanique est un matériau naturel qui existe en quantité considérable au nord ouest Algérien (Région de Béni-Saf). Ce produit ne nécessite

aucune énergie coûteuse et peut remplacer une partie non négligeable du ciment (**Norme Algérienne NA 442, 2000**), alors une économie substantielle pourrait être réalisée surtout pour un pays importateur de ciment comme l'Algérie. Cette dernière visait une production de 500 000t pour 2010.

La pouzzolane naturelle utilisée d'origine volcanique est extraite du gisement de Bouhamidi situé à 2,5 km de Béni- Saf, dans l'ouest algérien. Ce gisement se présente sous forme d'une montagne appelée El-Kalcoul dont la cote absolue est de 236m. Cette scorie se trouve en quantités considérables et mérite d'être valorisée.

Nous avons d'abord procédé à son étuvage à 105 °C afin d'éliminer toute éventuelle humidité et faciliter son broyage. Nous l'avons ensuite complètement broyé puis passé au tamisage. Après concassage, broyage, étuvage et tamisage de ce produit (63µm), la poudre résultante est récupérée.

## **II.2. Sites d'échantillonnage**

### **II.2.1. Sites d'échantillonnage de la diatomite**

La diatomite que nous avons utilisée est une diatomite Algérienne brute provenant du gisement de TAHLAIT ENOF Sig. C'est une diatomite de couleur blanche à grise.

#### **II.2.1.1. Localisation du gisement de TAHLAIT ENOF Sig**

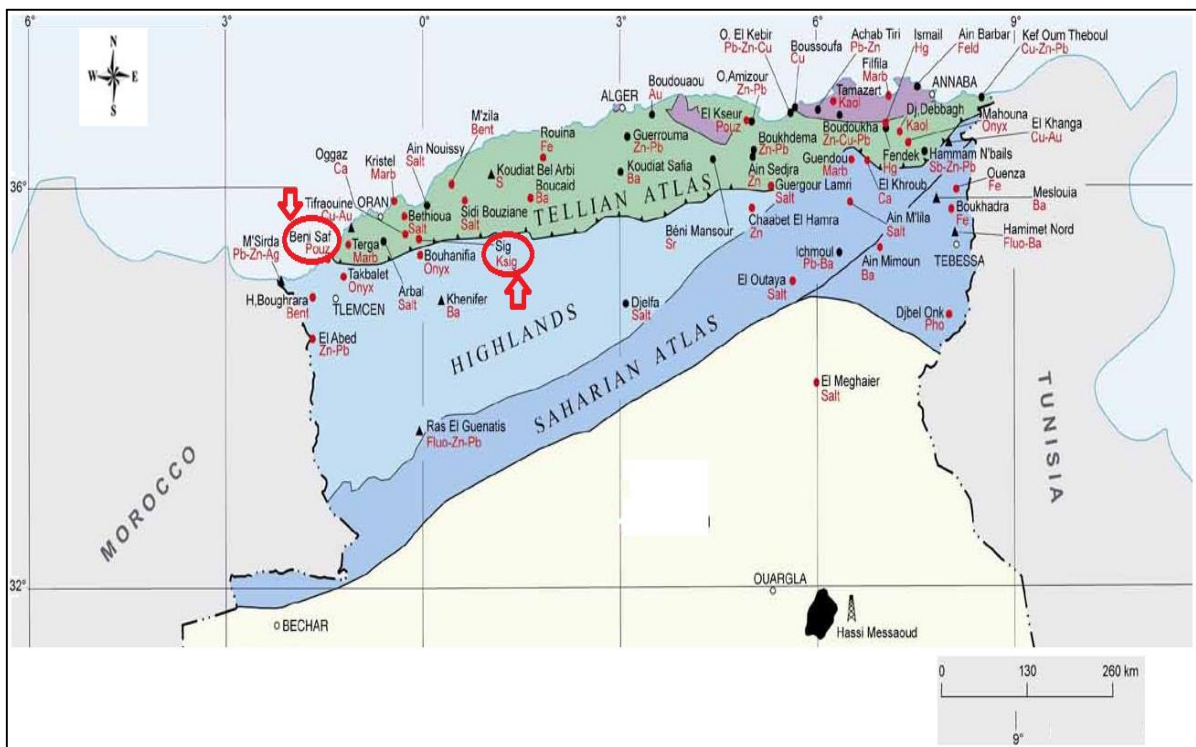
Le gisement de Diatomite est situé à 5 Km au Sud-est de Sig, ville de Mascara. Les réserves géologiques sont estimées à 6500000t. Le minerai de diatomite est extrait annuellement en souterrain. Il est transporté vers l'usine de traitement, qui comprend deux processus relatifs à deux produits différents: Diatomite de charge industrielle et de filtration.

## II.2.2. Sites d'échantillonnage de la scorie

La scorie volcanique que nous avons utilisée est une scorie Algérienne brute provenant de la région de Béni-Saf.

### II.2.2.1. Localisation du gisement de Béni-Saf

La région de Béni-Saf se situe à l'ouest de l'Algérie, wilaya de Aïn Témouchent et de Basse-Tafna correspond à un ensemble important de déjections basaltiques qui couvre une superficie d'environ 200 Km<sup>2</sup>. Il s'étend sur 30 Km de côte entre Cap de Sidi Mohamed Bel Ourdini au sud-ouest entre Béni-Saf et le Cap Oulassa, il se réduit à quelques pointes isolées dans les formations sédimentaires, mais à hauteur de la Tafna, il s'étend sur 15 Km entre l'île Rachgoun et le plateau de Tadmaya.

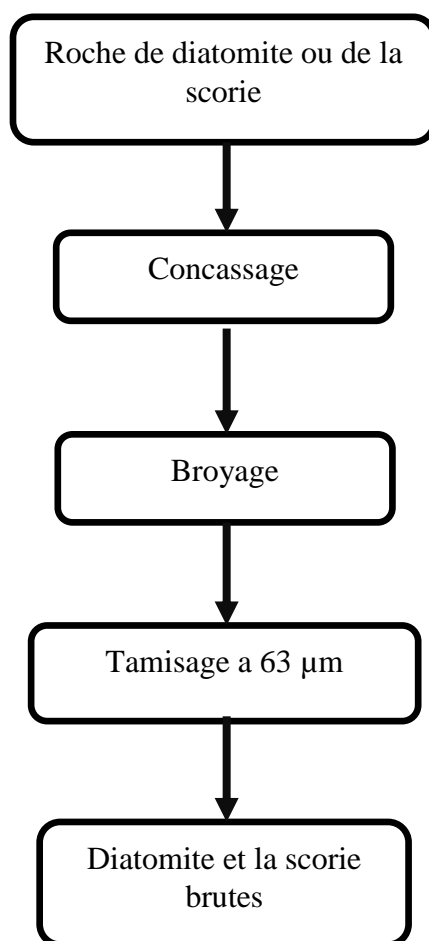


**Figure II.4.** Carte de situation des sites de prélèvement de la diatomite et de la scorie.



### II.3. Préparation des échantillons

Les échantillons de la diatomite et la scorie prélevés ont été concassés, séchés, broyés le plus finement possible et tamisée à un diamètre inférieur à  $63\ \mu\text{m}$ . Les produits obtenus ont subit une caractérisation physico-chimiques, spectroscopiques et structurale et sont utilisés durant toute les expérimentations.



**Figure II.5.** Diagramme de préparation de la diatomite et de la scorie

### II.4. Caractérisation physico-chimique des matériaux

La connaissance des mécanismes d'adsorption ou de rétention des adsorbats par les solides passe avant tout par une bonne connaissance des propriétés structurales et texturales des adsorbants utilisés. Pour cela, la diatomite et la scorie naturelles ont été

caractérisées par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques à savoir la composition chimique, la diffraction des rayons X, l'infrarouge, la mesure des surfaces spécifiques et la mesure de la capacité d'échange cationique.

#### II.4.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde ( $0.1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) sur un échantillon scorieux orienté ou non. On utilise un rayonnement électromagnétique en cuivre dont la longueur d'onde est  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1,542 \text{ \AA}$ . Ce rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{II.1})$$

où :

$n$  : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction ,

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

$d$  : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller  $h,k,l$  (Å)

$\theta$  : Angle de diffraction (°)

La valeur de  $d_{hkl}$  dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau.

## Méthode d'analyse

L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Philips PW-1130/00, travaillant sur la radiation monochromatique  $K\alpha_1$  du Cuivre (1.5406 Å). Un compteur (PM 8203) enregistre un signal proportionnel à l'intensité du rayon diffracté. Dans l'ensemble du rayonnement diffracté, il sera possible de mesurer les angles  $2\theta$  pour chaque famille de plans réticulaires.

Le traitement du signal permet de connaître les paramètres de la maille cristalline et de caractériser les phases cristallines de l'échantillon. Des raies de diffraction mal formées ou très larges sont la marque d'une faible cristallinité (microcristallinité) ou même d'une structure amorphe.

### II.4.2. Spectroscopie infrarouge

#### Principe

L'absorption du rayonnement infra rouge (IR) résulte du changement des états vibrationnels et rotationnels de liaisons moléculaires. Elle permet de révéler la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détection des composés organiques et des structures minérales (Dean, 1995).

Les atomes sont soumis, en permanence à des mouvements de vibration correspondant à des élongations ou à des déformations de leurs liaisons. Si la matière est soumise à une radiation infrarouge, on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes.

## Mode opératoire

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre "SCHUMADZU 8300 CE" balayant le domaine de fréquence entre 4000 et 375  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons sont utilisés sous forme de pastille cohérente (0.3mg de scorie ou de diatomite étuvée à 105°C sont mélangés avec 30 mg de KBr).

### II.4.3. Fluorescence X

#### Principe

La méthode d'analyse par fluorescence X a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en œuvre, sa faculté de doser plusieurs éléments sur la même préparation et la grande universalité des éléments dosables. C'est une méthode non destructive, qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir les renseignements quantitatifs sur la composition de l'échantillon.

Cette technique est considérée comme fiable lorsqu'il s'agit d'échantillons présentant une bonne homogénéité. Dans le cas contraire plusieurs analyses sont nécessaires pour un même échantillon suivi d'une analyse statistique.

L'appareil utilisé est de type Siemens et comprend :

- Un générateur Kristallofex 4,
- Un spectromètre séquentiel SRS 1 avec passeur à 10 positions,
- Une baie de mesure transistorisée,
- Un tabulateur de programmation type K.

#### II.4.4. Détermination de la surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET)

##### Principe

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Braunauer Emmett et Teller en 1938.

La mesure de l'aire massique des matériaux est déduite de la quantité de gaz nécessaire pour former une couche mono moléculaire adsorbée sur la surface de l'échantillon. L'aire occupée par chaque molécule de gaz étant connue, l'aire de l'échantillon est donné par:

$$S_{BET} = N_m \cdot \sigma \quad (II.2)$$

$N_m$  : le nombre de molécules nécessaires pour former une mono couche complète.

$\sigma$  : l'aire occupée par une molécule.

##### Mode opératoire

La mesure de la surface spécifique est déduite d'habitude de l'interprétation selon la théorie BET de l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote, à sa température d'ébullition normale c'est à dire à 77.4 K. L'appareil BET utilisé dans ce travail est du type « ASAP 2020 V4. 01 ».

## II.4.5. Capacité d'échange cationique (Ciesielski et Sterckeman, 1997)

### Principe

Plusieurs méthodes ont été décrites dans la littérature pour estimer la capacité d'échange cationique d'un matériau. Les différents procédés consistent à remplacer les cations compensateurs par d'autres éléments dans l'espace interfoliaire puis de doser les concentrations résiduelles de ces éléments. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents de cations échangeable rapporté à 100 g.

Dans notre travail, nous avons déterminé la CEC par la méthode colorimétrique par le chlorure de cobaltihexamine [ $\text{Cl}_3\text{CO}(\text{NH}_3)_6$ ] à une longueur d'onde de 472 nm.

### Mode opératoire

Une solution étalon de chlorure de cobaltihexamine (0,05 N) est dosée au préalable, afin d'avoir l'absorbance de référence  $A = 472_e$ . 2 g de scorie ou de la diatomite séchée est ajoutée à 40 mL de chlorure de cobaltihexamine (0,05 N). Après 1 h d'agitation, la solution est filtrée puis dosée pour obtenir l'absorbance  $A = 472_{af}$

### Expression des résultats

$$\text{CEC}_{A472} \text{ (meq/100g)} = [(A472_e - A472_{af}) / A472_e] * 50 * V/m * 100 \quad (\text{II.3})$$

Où ;

$A472_e$  et  $A472_{af}$  : correspondant respectivement aux absorbances de la solution 0,05 N (50 meq.l<sup>-1</sup>) de cobaltihexamine et l'absorbance de la solution filtrée.

$V$  : volume en litre de la solution 0,05 N de chlorure de cobaltihexamine ajouté (0,04 l),

$m$  : masse de scorie utilisée (2 g).

#### II.4.6. Le pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est d'utiliser la méthode de dérive du pH (**Jin et Row, 2005**) qui consiste à placer 50 ml de solution de  $\text{KNO}_3$  0,1 mol/L en flacons fermés, le pH initial des solutions a été varié entre 2 et 11 par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 mol/L). On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0.5g d'échantillon de matériau. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est le point où la courbe pH final en fonction du pH initial intercepte la ligne  $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$  (**Smiciklas et al., 2000**).

### II.5. Étude de l'adsorption des métaux sur les adsorbants

#### II.5.1. Isotherme d'absorption en fonction du pH

Puisque le pH agit aussi bien sur la charge de surface du matériau que sur la répartition et la spéciation des cations, il influence alors de manière considérable l'adsorption des cations métalliques sur des substrats minéraux.

Les isothermes de sorption en fonction du pH ont été réalisées pour les cations métalliques étudiés (cuivre, zinc, plomb et cadmium), le pH des solutions métalliques a été varié de  $\sim 2$  à  $\sim 9$  et ajusté par addition de NaOH ou HCl 0,1 mol/L, la concentration initiale des cations est de 1.573, 1.529, 0.939 et 0.886  $\text{mmol.L}^{-1}$  pour  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  respectivement. Puis une quantité de 0.5 g de diatomite ou de scorie ont été ajoutés à 50 ml de solution. Chaque suspension est soumise à une

agitation (150 tr/min) pendant 24 h à température ambiante, les suspensions sont filtrées puis le pH final est mesuré à l'aide d'un pH mètre et la concentration des cations de cuivre, zinc, plomb et cadmium restant en solution sont dosées par la spectrométrie d'absorption atomique.

La quantité de métal adsorbé sur le matériau est calculée à l'aide de l'équation II.4:

$$Q_e = (C_0 - C_e) \cdot V / m \quad (\text{II.4})$$

Où:

$Q_e$ : Quantité de métal à l'équilibre par unité de masse de matériau (mmol.g<sup>-1</sup>).

$C_0$  : Concentration initiale du métal (mmol.L<sup>-1</sup>)

$C_e$  : Concentration résiduelle à l'équilibre du métal (mmol.L<sup>-1</sup>)

$V$  : Volume de la solution (L)

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

### II.5.2. Détermination de l'effet de la taille des particules des solides

Les essais sont réalisés par mise en contact de 50 ml de solutions métallique de concentration 1.573, 1.529, 0.939 et 0.886 mmol.L<sup>-1</sup> pour Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup> respectivement, le rapport solide/solution est de 10 g/L, la taille des particules du solide (granulométrie) est variable de 63µm à 1000µm tout en maintenant a un pH constant. Les solutions sont agitées (150 t/min) durant 2 h, en suite les solutions sont filtré et les concentrations des cations de cuivre, zinc, plomb et cadmium restant en solution sont dosées.



### II.5.3. Etudes de la cinétique d'adsorption

Les études d'adsorption métallique dépendent en grande partie des cinétiques de réaction et le temps de contact entre les ions et le matériau (Plassard et al., 2000). Des études de cinétique ont été réalisées à température ambiante et les échantillons ont été prélevés après 1 min, 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 220 min, 260 min, 320 min, 960 min, 1440 min, et 2160 min. Les concentrations en ions métalliques sont 1.573, 1.529, 0.939 et 0.886 mmol/L pour  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  respectivement. Le rapport solide/liquide est de 0.5 g/50 ml pour la diatomite et l'scorie, avec une vitesse d'agitation de 150 tr/min et le pH initiale de la solution est de ~5.5 pour la diatomite et de ~6 pour la scorie.

Deux modèles simplifiés, tels que pseudo-premier-ordre et pseudo-second-ordre, ont été utilisés pour tester les cinétiques d'adsorption.

#### II.5.3.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible (Calvet, 2003).

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen (Allen, 1989).

La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (\text{II. 5})$$

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

$t$ : le temps de contact (min),

$k_1$ : constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (II.5) donne:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II. 6})$$

$$h_1 = k_1 q_e \quad (\text{II. 7})$$

### II.5.3.2. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (**Ho et Mckay, 1998**). Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (\text{II. 7})$$

L'intégration de l'équation (II.7) donne:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II. 8})$$

Avec :

**k<sub>2</sub>**: constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (gmol<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>)

**q<sub>e</sub>**: quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg.g<sup>-1</sup>).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q<sub>e</sub>) et la constante du pseudo second ordre taux k<sub>2</sub> peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t / qt en fonction de T.

$$h_2 = k_2 q_e^2 \quad (\text{II. 9})$$

## II.5.4. Etudes des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies en mettant en contact une masse constante de matériau 1g avec 100 ml de solution de métal à différentes concentrations (0.1573 à 4.72 mmol/l, 0.1529 à 4.58 mmol/l, 0.0939 à 2.81 mmol/l et de 0.0886 to 2.66 mmol/L pour le  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et le  $\text{Cd}^{2+}$ , respectivement). Le pH initiale des solutions est de ~5.5 dans le cas de l'utilisation de la diatomite et de ~6 dans le cas de l'utilisation de la scorie. Les suspensions sont soumis a une agitation (150 tr/min) pendant 2 h à température ambiante, après sont filtrées et les filtrats ont été ensuite analysés.

### II.5.4.1. Modélisation des isothermes

L'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation Mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich caractérisant la formation d'une monocouche seront utilise's pour leur simplicité de mise en œuvre.

### II.5.4.2. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes : la formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'existence de sites définis d'adsorption, la surface est uniforme avec absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de **Weber (1991)** (forme II) comme suit:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{II. 10})$$

$C_e$ : Concentration résiduelle du métal à l'équilibre ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )

$Q_e$ : Quantité de métal à l'équilibre par unité de masse de matériau ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ).

$Q_m$ : La capacité maximum d'adsorption ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ), caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées.

$b$ : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales ( $\text{Lg}^{-1}$ ).

La forme de l'isotherme de Langmuir est indiquée par un terme adimensionnel  $R_L$  de **Hall (1966)**, dit facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, qui se présente sous la forme suivante:

$$R_L = (1 + C_0 b)^{-1} \quad (\text{II. 11})$$

Avec  $C_0$ : la concentration du soluté à  $t = 0$ .

$b$ : la constante d'adsorption de Langmuir.

#### II.5.4.3. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, est basé sur une équation empirique traduisant une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. En revanche, ce modèle admet l'existence d'interactions entre les molécules adsorbées. Elle est de la forme suivante:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{II. 12})$$

$C_e$ : Concentration résiduelle du métal à l'équilibre ( $\text{mmol.L}^{-1}$ )

$Q_e$ : Quantité de métal à l'équilibre par unité de masse de matériau ( $\text{mmol.g}^{-1}$ ).

$1/n$  ;  $K_F$ : constantes de Freundlich qui caractérisent l'isotherme d'adsorption

A partir des coefficients de Freundlich on peut calculer la variation de l'énergie libre de Gibbs par la relation suivante :

$$\Delta G = -RT \ln (K_F \times 1000) \quad (\text{II.13})$$

$R$  : Constante universelle des gaz ( $0.00831447 \text{ kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$T$  : température absolue (293 K)

$K_F$ : constantes de Freundlich

### II.5.5. Dosage des cations métalliques par spectrophotométrie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique consiste à créer un plasma contenant des atomes libres d'éléments à doser, à l'état fondamental, et à le balayer par un faisceau lumineux de même longueur d'onde que celui émis par les atomes excités. L'intensité du faisceau est mesurée avant et après passage à travers les atomes à l'état fondamental. La fraction absorbée du rayonnement incident est liée à la concentration de l'élément considéré par la loi de Beer-Lambert décrite ci dessus (**Rodier, 2005**)

Les concentrations du cuivre(Cu), zinc(Zn), plomb (Pb) et le cadmium (Cd) ont été déterminées par spectrophotomètre d'absorption atomique "AA 660 SCHUMADZU ". On a réalisé le dosage l'étalonnage de l'appareil avec des solutions étalon. Les résultats sont affiché directement sur l'écran de l'appareil.

### III. Résultats et discussions

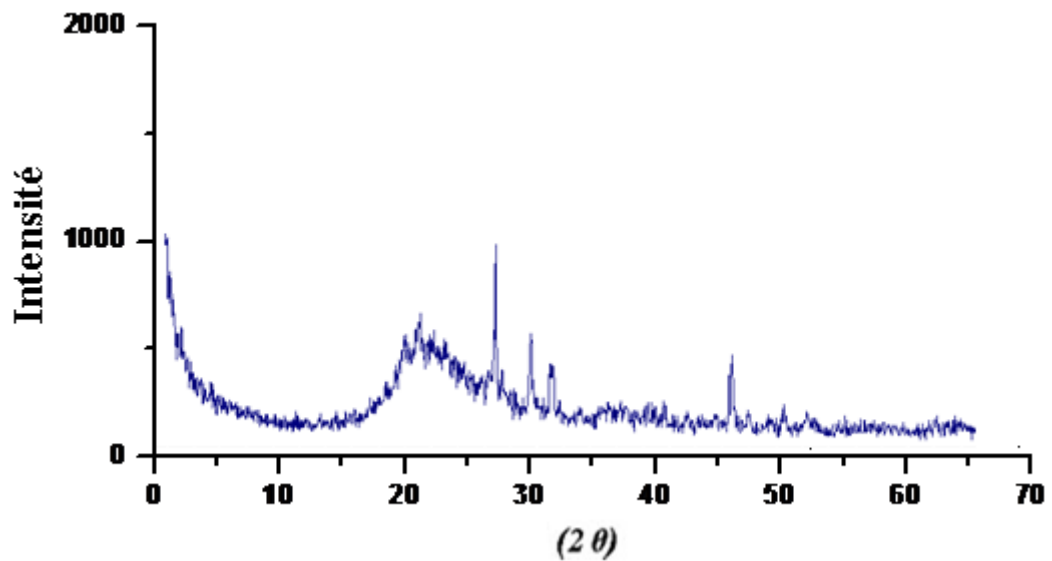
Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du plomb, cadmium, zinc et cuivre comme contaminant métallique, sur une diatomite et une scorie volcanique comme matériaux naturels adsorbants, à l'état brut. Pour chaque métal, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption. L'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des supports solides étudiés.

#### III.1. Résultats de caractérisation des adsorbants (la diatomite et la scorie)

##### III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

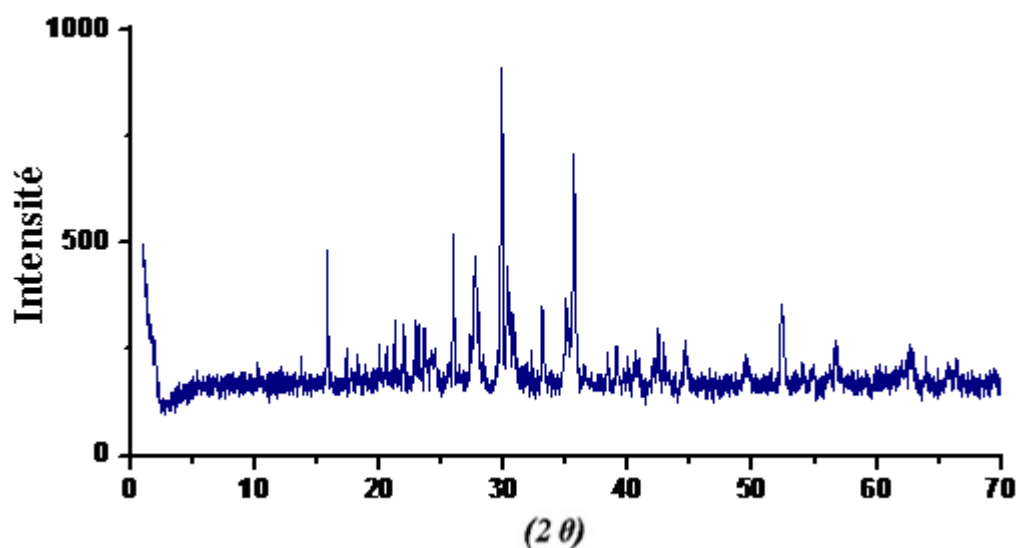
La diffraction des rayons X est une technique de base pour l'étude et l'identification des matériaux. L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans les deux matériaux (diatomite et scorie).

La Figure (III.1) représente le spectre de diffraction X de la diatomite. Le spectre de la diatomite montre qu'il s'agit d'un matériau notamment amorphe caractérisé par la présence d'une petite bosse de faible intensité au voisinage de  $2\theta=23^\circ$  et un pic détecté au voisinage de  $2\theta=26.4^\circ$  correspond au quartz cristallisé.



**Figure III.1. Diffractogramme des rayons X de la diatomite.**

Le diffractogramme de rayons X représentés sur la Figure III.2 montre que la scorie a une structure amorphe, ces résultats sont similaire a ceux trouvés par plusieurs auteurs (Arrigo et al., 2007; Ersoy et al., 2010). Nous constatons également la présence des phases cristallines, qui sont : anorthite, anorthoclase, olivine, pyroxenes, hematite et le quartz cristallisé.



**Figure III.2. Diffractogramme des rayons X de la scorie.**

### III.1.2. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge dans le domaine moyen ( $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) est la plus utilisée pour caractériser les matériaux. L'ensemble des spectres infrarouges correspondant aux échantillons de la diatomite et la scorie sont représentés dans les Figures III.3 et III.4.

Les spectres enregistrés de la diatomite (Figures III.3) présente une bande d'absorption large et intense entre  $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est centrée vers  $1062\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si–O–Si (**Sheng et al., 2009**).

Le spectre de la diatomite montre également une bande vers  $874\text{ cm}^{-1}$  attribuée au couple Al-Fe<sub>3</sub> (**Quantin et al., 2002**). Nous constatons également une bande environ de  $797\text{ cm}^{-1}$  qui représente le silica libre et/ou le quartz. La bande d'absorption à  $460\text{ cm}^{-1}$  indique la présence de la vibration de déformation des liaisons Si-O-Si (**Bertoluzza et al., 1982; Chu et Clark, 1992**).



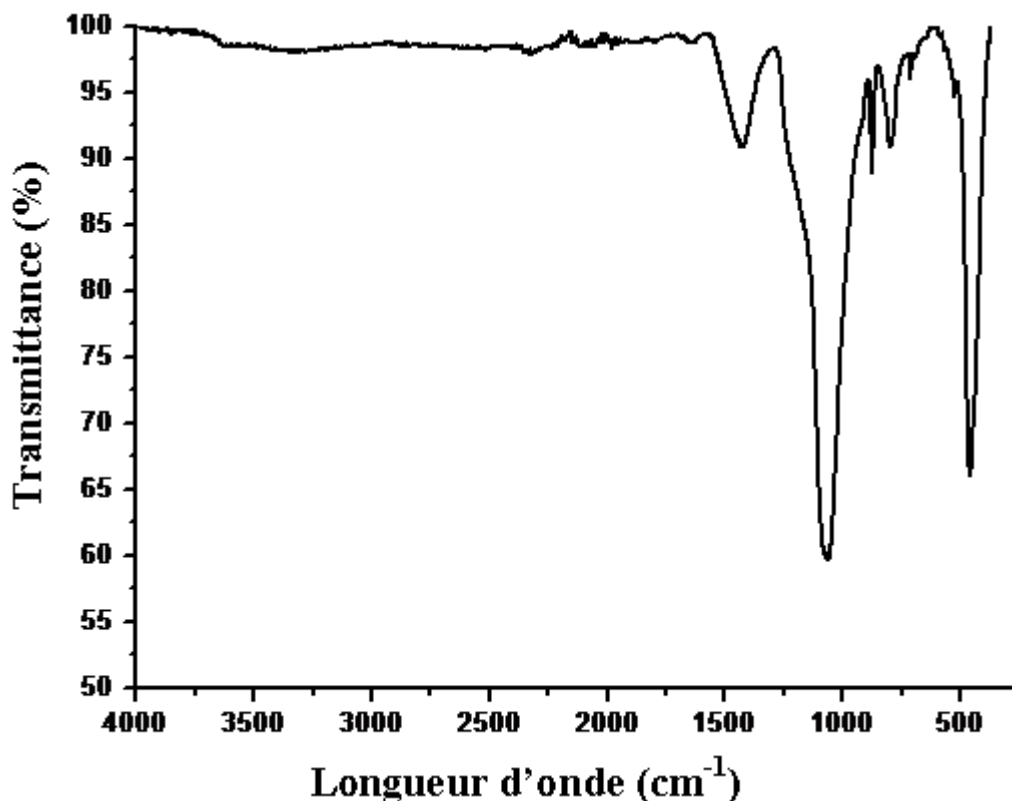


Figure III. 3. Spectre infrarouge de la diatomite.

La Figure III.4 représente le spectre infrarouge de scorie volcanique étudiée. D'après cette Figure, nous avons observé une bande environs  $1634\text{ cm}^{-1}$ , cette bande pourrait être attribuée aux bandes de vibrations des liaisons de valences des molécules d'eau H-O-H adsorbées sur la surface de silica libre (Suquet, 1989 ; Farmer, 1974).

Le spectre enregistrés présente une bande d'absorption large et intense centrée vers  $1005\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise les vibrations d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al (Russell, 1987 ; Criado et al., 2005; Parias et al., 2007; Yunsheng et al., 2010), une bande vers  $751\text{ cm}^{-1}$  attribuée au Al-O-Si (Akolekar et al., 1997; Zhao et al., 2004; Covarrubias et al., 2006).

Nous constatons aussi une bande environ de  $634\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise les vibrations d'élongation de la liaison Al-O, et une bande vers  $523\text{ cm}^{-1}$  assignée à la vibration de déformation de liaison Al-O-Si (Jóna et al., 2006).

Les bandes 463, 454 et 435  $\text{cm}^{-1}$  sont assignées à la vibration de déformation de Si-O-Si (Bhaskar et al ., 2009 ; Phanasgaonkar et Raja, 2009 ).

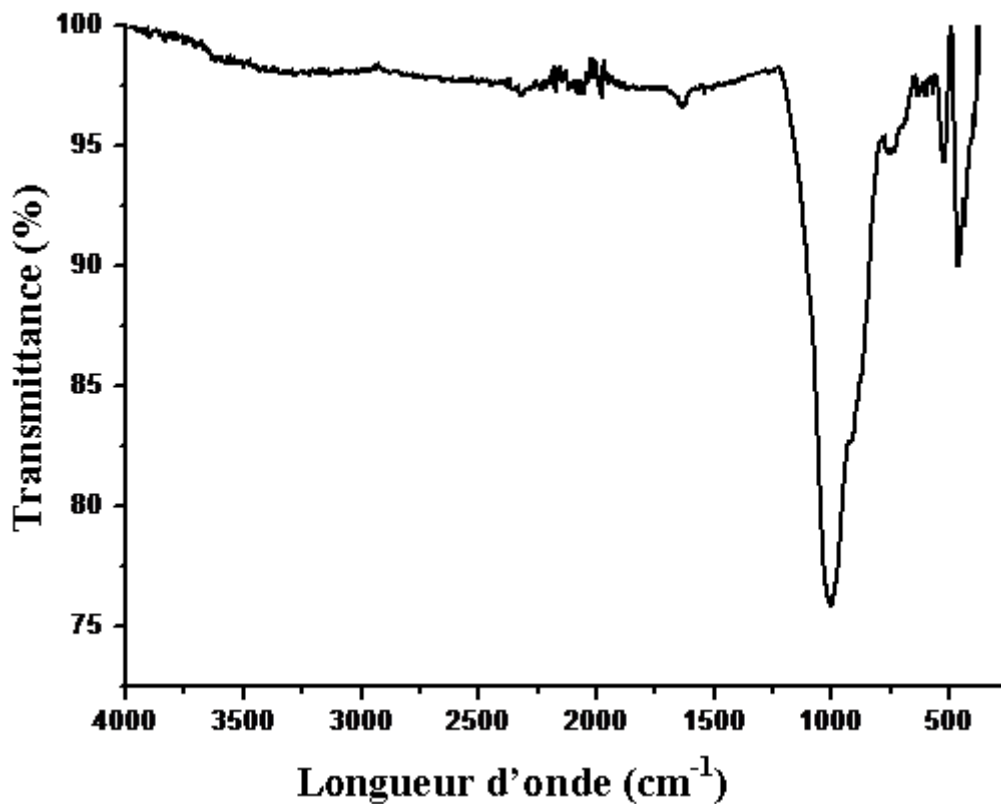


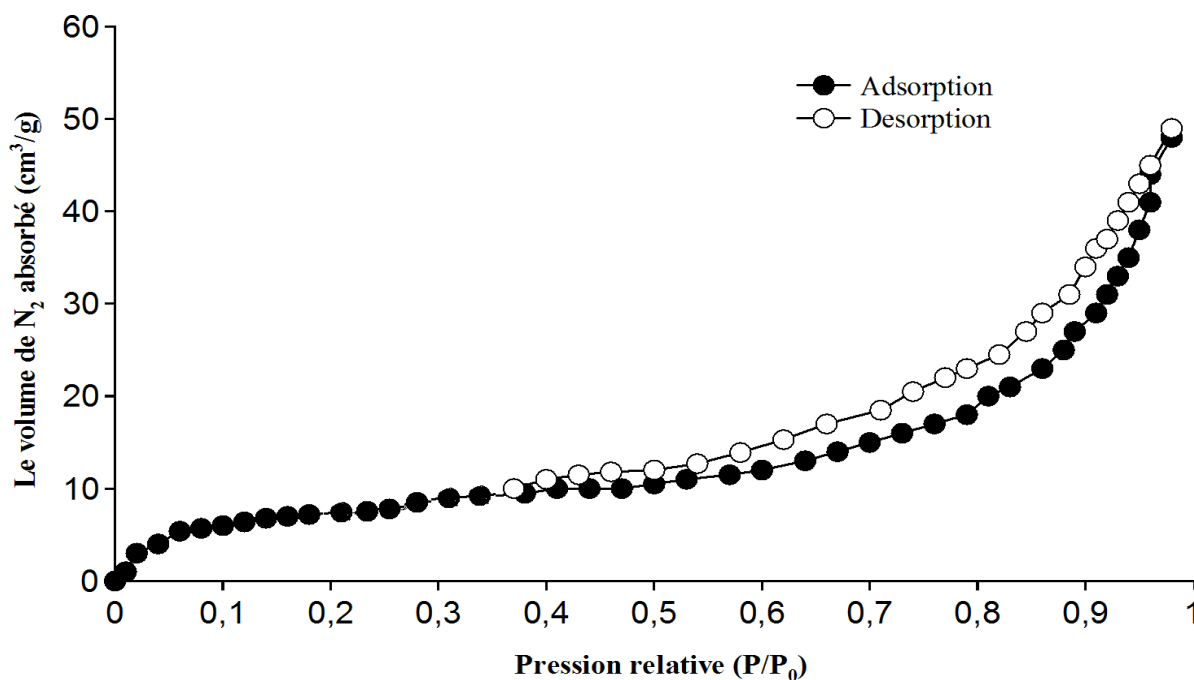
Figure III.4. Spectre infrarouge de la scorie.

### III.1.3. La surface spécifique BET

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Brunauer, Emmet et Teller (BET) ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote. Les surfaces mesurées par adsorption d'azote correspondent aux surfaces externes car l'azote n'a pas accès aux espaces interfoliaires (exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

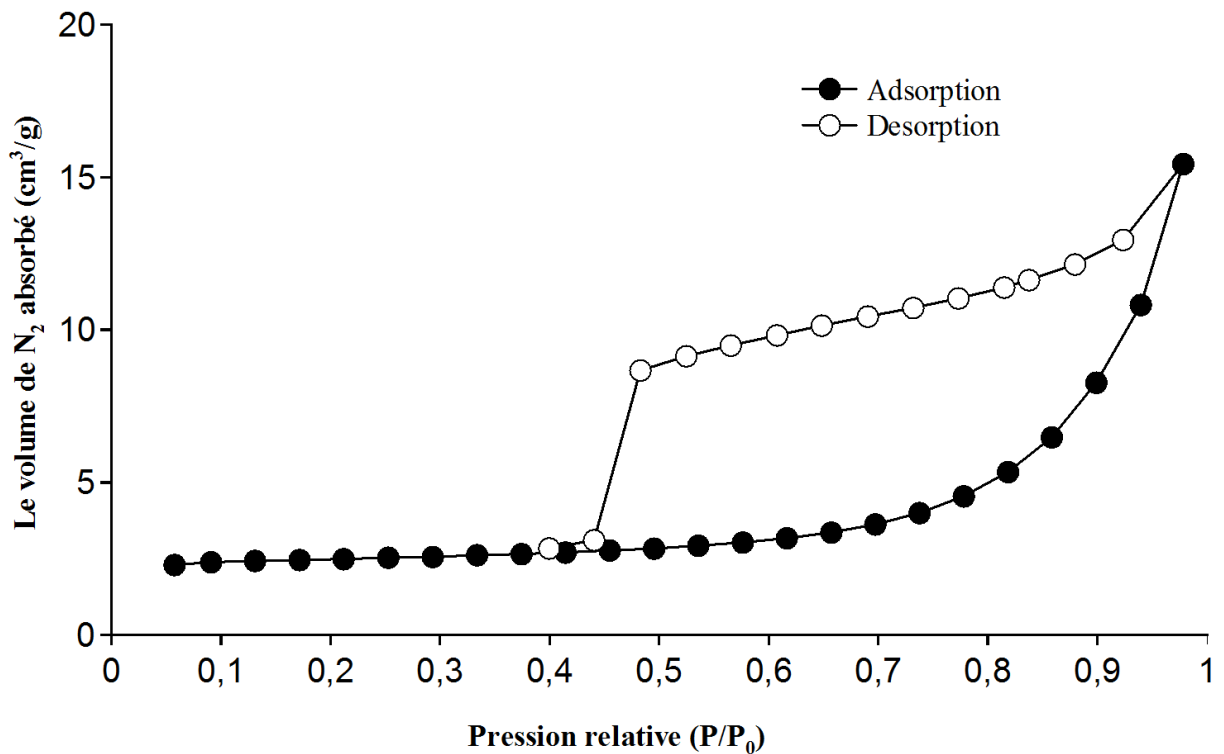
L'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote d'échantillon de la diatomite est présentée sur la Figure III.5. L'isothermes de l'échantillon de la diatomite brute est de type II avec une boucle d'hystérésis de type H3 selon la

classification de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Sing et al., 1985). Ce type d'isotherme correspond à la condensation capillaire de l'azote liquide dans les mésopores (Gregg et Sing, 1982). La surface spécifique de la diatomite brute est de 21 m<sup>2</sup>/g.



**Figure III.5. Courbes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> par la méthode BET de l'échantillon de la diatomite**

L'isotherme d'adsorption - désorption de l'azote enregistrée sur la scorie est donnée dans la Figure III.6. Pour l'échantillon de scorie, l'isotherme est de type IV, avec une boucle d'hystérésis de type H4, conformément à la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). L'isotherme de type IV est caractéristique des adsorbants poreux présentant des tailles de pores dans la gamme de 15 – 100 Å. La surface spécifique de la scorie est de 8 m<sup>2</sup>/g.



**Figure III.6. Courbes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> par la méthode BET de l'échantillon de scorie**

#### III.1.4. La capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) représente la capacité maximale de cations échangeables qu'un sol peut retenir à un pH donné, ce qui correspond à la somme des sites d'échange occupés par des cations (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> et Al<sup>3+</sup>). Elle s'exprime en milliéquivalent de charge par gramme sol sec (méq/g). Elle représente également le pouvoir tampon du sol, soit sa résistance au changement de pH.

Les résultats de la capacité d'échange cationique de la diatomite et de la scorie obtenus (Tableau III.1) sont de 2.31 et 1.23 meq/g respectivement, ces valeurs sont élevées par rapport aux résultats de la capacité d'échange cationique de la diatomite et de la scorie trouvé par d'autres auteurs (Pham et Nguyen, 2013; Aït Houssa et al., 2005).

La densité apparente est l'un des paramètres les plus importants dans les études portant sur la structure du sol. Elle est, en effet, liée à la nature et à l'organisation des constituants du sol (**Chauvel, 1977**). L'examen du tableau III.1 révèle également les résultats des densités apparentes qui sont respectivement de 0.217 pour l'échantillon de la diatomite et de 0.79 pour l'échantillon de la scorie. Cette différence est due à la nature du matériau et sa composition chimique ainsi que leur structure.

**Tableau III.1. Propriétés physico-chimique de la diatomite et la scorie**

Échantillon	Surface ( $S_{BET}$ ) ( $m^2/g$ )	Densité apparente ( $g/cm^3$ )	CEC ( $meq/g$ )
Diatomite	21	0.217	2.31
Scorie	7.97	0.79	1.23

### III.1.5. Composition chimique

L'analyse de la composition chimique par fluorescence X nous a permis de déterminer les constituants de la diatomite et la scorie en oxydes dont les teneurs sont évaluées en pourcentage massique. Le Tableau III.2 montre les résultats d'analyse de la composition chimique des matériaux étudiés.

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans les deux échantillons. Les rapports massiques  $SiO_2/Al_2O_3$  sont de 13.6 pour la diatomite et 3.8 pour la scorie. Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre dans chaque échantillon.

La teneur en oxyde de fer, est assez importante dans la scorie (9.14%) comparativement par la diatomite (3.8%). D'après la littérature (**Konan, 2006; Sei et al., 2002**), le fer dans la scorie se trouve sous d'oxydes tels que l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

La teneur en MgO est élevée pour la scorie (3.8%) par rapport à la diatomite (2.6 %). Nous remarquons aussi que le pourcentage des autres oxydes comme  $\text{K}_2\text{O}$  (1.50 et le  $\text{Na}_2\text{O}$  (2.72%) est élevé pour la scorie par rapport à la diatomite. Concernant le pourcentage de CaO est assez élevée dans la diatomite (7.2%) par rapport à la scorie (6.32%).

Les résultats de la composition chimique obtenus de la scorie se rapproche a celle de la scorie de Jeju Island, Korea, étudiée par **Jang-Soon et al.(2005)** et celle de la scorie de turkie étudiée par **Tolga et al.(2011)**. Egalement la composition chimique de notre diatomite est tres proche a celle de la diatomite marocaine trouvée par **Liva et al.(2007)**.

**Tableau III.2. Composition chimique de la diatomite et la scorie**

Constituent	La tenure en (%)	
	Diatomite	Scorie
$\text{SiO}_2$	72.1	52.8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5.30	13.8
CaO	7.20	6.32
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3.80	9.14
MgO	2.60	3.80
$\text{Na}_2\text{O}$	0.65	2.72
$\text{K}_2\text{O}$	0.54	1.50
$\text{TiO}_2$	0.37	0.62

### III.1. 6. Détermination du Point de Charge Zéro (PZC) des matériaux

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

Le pH de point de charge nulle (PZC) est le pH où la charge de surface due aux ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{OH}^-$  s'annule. Une propriété importante du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  des oxyhydroxydes est que celui-ci correspond à une charge superficielle nette nulle indépendante de la force ionique. Ainsi, les courbes de titrages potentiométriques de la charge de surface d'un minéral ont leur point d'intersection au niveau du  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (Sposito, 1989).

Les phénomènes de sorption sont régis par des facteurs multiples, parmi lesquels les forces électrostatiques jouent un rôle important. Celles-ci dépendent bien entendu de la charge électrique du matériau sorbant et de celles des molécules du sorbat qui viennent au contact avec l'adsorbant, c'est pourquoi la détermination du point de charge zéro (PZC) est indispensable.

Les résultats de la méthode en batch pour la détermination des  $\text{pH}_{\text{PCN}}$  sont visualisés sur la figure III.7. La première partie des deux courbes entre le pH initial 2 et 3 indique que le pH final de la solution augmente avec l'augmentation du pH initial, ceci peut être expliqué par la consommation ions  $\text{H}^+$  introduits en solution par la surface du solide. A partir de pH initial 4 jusqu'à pH 8 la courbe devient parallèle à l'axe des abscisses c'est adire que le pH final de la solution est stable. En effet, tous les ions  $\text{H}^+$  introduits en solution sont consommés par la surface du solide jusqu'à saturation des sites, puis il ya une augmentation de pH final de la solution a partir de

pH initial 8. Cette partie correspond à la saturation de la surface par les ions OH<sup>-</sup>, tous les ions OH introduits restent alors en solution.

Le point de charge nulle a été estimé à pH ~ 7.7 pour la scorie volcanique et à pH ~ 6.5 pour la diatomite. Les valeurs de pH<sub>PZC</sub> trouvés dans la diatomite sont proches à celles trouvés par Šljivić et al. (2009) (pH<sub>PZC</sub> ~ 6.6) et par Allen et Koumanova (2005) (pH<sub>PZC</sub> ~ 6.2)

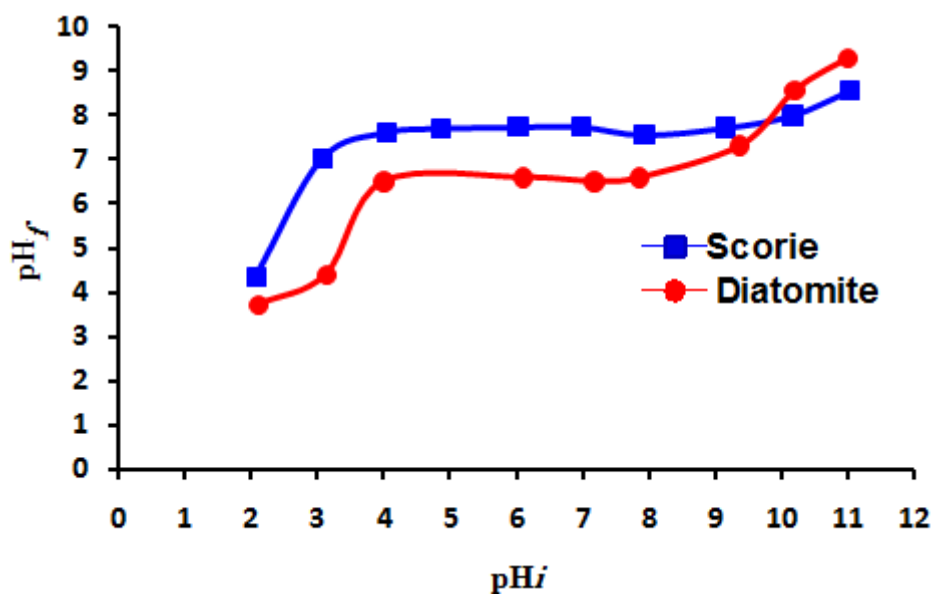


Figure III.7. Détermination pH<sub>PZC</sub> de la diatomite et la scorie



## III.2. Etude de l'adsorption des métaux en système batch

### III.2.1. Cuivre

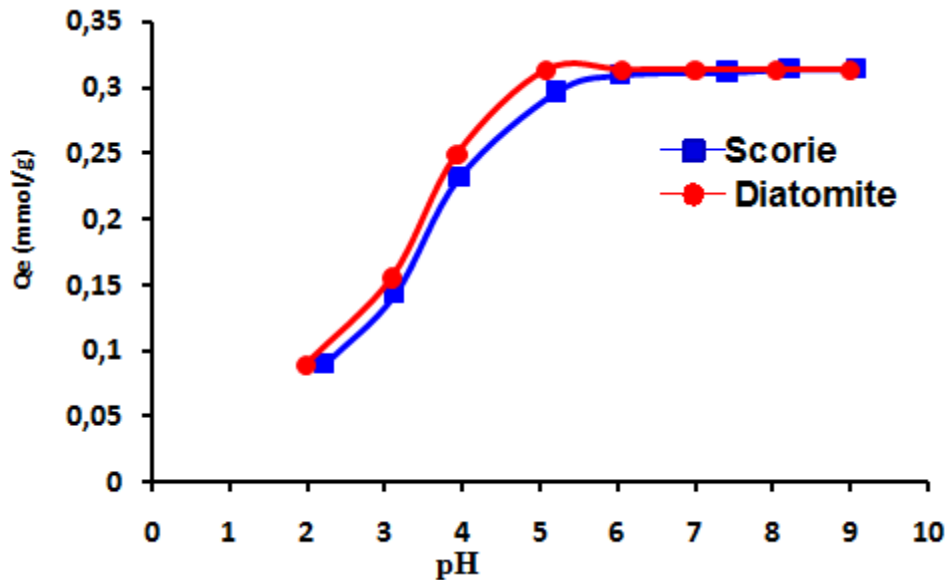
#### III.2.1.1. Isotherme d'adsorption en fonction du pH

Le pH a une influence remarquable sur le procédé d'élimination des cations métalliques dans les solutions aqueuses par adsorption, car il influe directement sur la charge de la surface et la nature des espèces ioniques des adsorbats. Dans ce contexte nous avons étudié l'effet du pH sur la capacité de rétention des cations du cuivre par la diatomite et la scorie à l'état brut. Les valeurs de pH étudiées sont 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 pour une concentration de cuivre  $1.573 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

D'après la Figure (III.8), on remarque que l'adsorption du cuivre est fortement dépendante du pH, où la capacité d'élimination à l'équilibre augmente avec l'augmentation du pH, le maximum d'adsorption est atteint dès  $\text{pH} = 5$  et  $6$  pour la diatomite et la scorie respectivement. Cela peut être expliqué par le fait qu'à de faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait également entourée par des ions  $\text{H}^+$  ce qui diminuerait l'interaction des cations du cuivre avec les sites de l'adsorbant, sous l'effet des forces répulsives. Donc la diminution du taux d'adsorption aux faibles valeurs de pH peut être due à la concentration élevée et la grande mobilité des ions  $\text{H}^+$  qui sont préférentiellement adsorbés plus que les cations du cuivre (**Perez-Marin et al., 2007**).

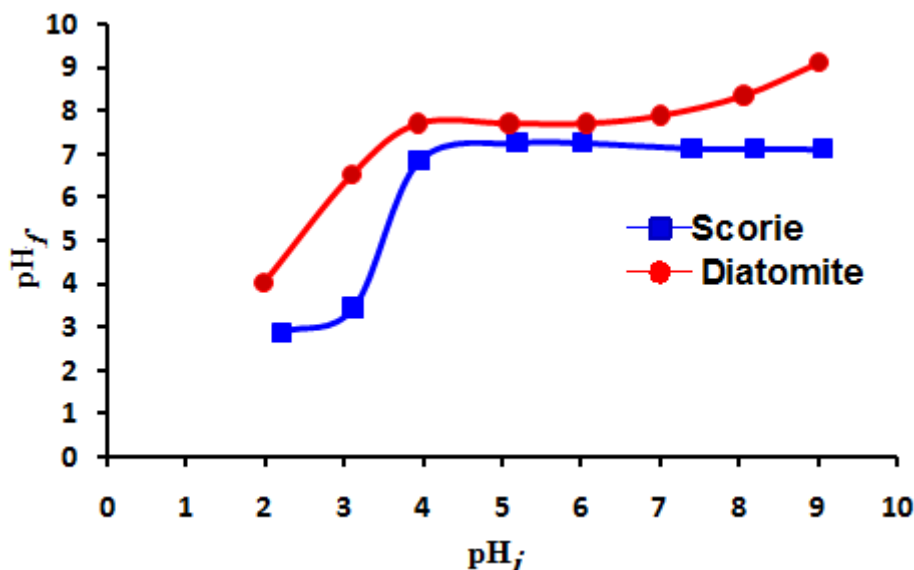
Au delà de  $\text{pH} = 6.0$  et surtout dans l'intervalle du pH entre 7 et 9, le taux d'élimination du  $\text{Cu}^{2+}$  est remarquable (Figure III.8) où il atteint un maximum de capacité d'adsorption  $0.32 \text{ mmol/g}$  à pH 9.

L'adsorption d'un cation métallique sur une surface entraîne une baisse de pH due à la libération de protons lors de la fixation sur les sites acides de surface, assimilable à un processus d'échange cationique.



**Figure III.8.** Effet du pH sur l'adsorption du Cuivre sur la diatomite et la scorie.

La Figure III.9 représente l'évolution de pH final après l'absorption du cuivre par rapport au pH initial. A faible pH initial (entre 2 et 4) il y'a une augmentation de pH final c'est à dire il y'a une consommation des ions  $H^+$  en solution qui peut être due a la charge nette négative porté par les deux adsorbants. A partir de pH initial 4 en observe que le pH final après l'absorption du cuivre est stable, environ de 7.7 pour la diatomite et 7.2 pour la scorie. A partir un pH initial égal à 7 le pH final augmente pour le cas de la diatomite mais reste stable dans le cas de scorie, cela est du selon **(Dimitrova et Mehandgiev, 1998)** au pouvoir tampon élevé de l'adsorbant. Le même phénomène a été dénoté par **Jang-Soon et al. (2005)** dans le cas de l'adsorption du zinc par des Scorie de Jeju Island, Korea.

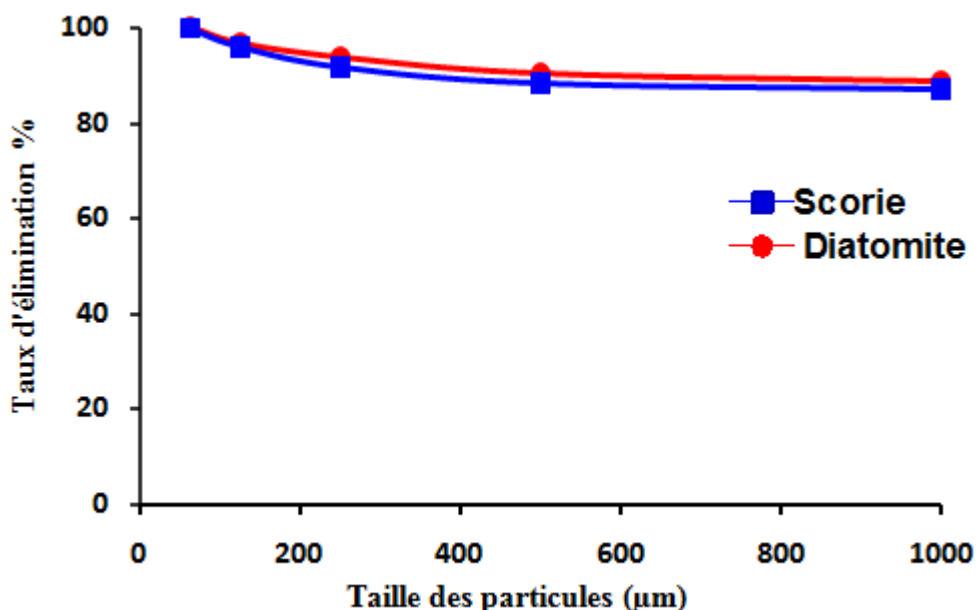


**Figure III.9.** Variation du pH final de la solution en fonction du pH initial

### III.2.1.2. Effet de la taille des particules de l'adsorbant

La taille de la particule est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour les différentes granulométries de nos agents adsorbants allant de 63 $\mu$ m à plus que 1000 $\mu$ m.

La Figure III.10 montre que la quantité du cuivre adsorbée augmente quand la taille de la particule diminue. Ceci s'explique que plus la granulométrie des particules est fine plus la surface spécifique augmente plus l'adsorption augmente. Ceci est relatif à la surface spécifique de l'adsorbant qui augmente avec la diminution du diamètre des particules en raison de l'augmentation de la surface spécifique. En effet, la réactivité dépend avant tout de leur surface spécifique, qui est inversement proportionnelle à leur diamètre (**Sigg et al., 2001**). Nous notons des taux d'élimination de 97.8% (pour la diatomite) et 96% (pour la scorie) à des diamètres de 63 $\mu$ m et 85% (pour la diatomite) 82% (pour la scorie) à des diamètres de 1000 $\mu$ m. Des résultats similaires sont également trouvés par **Barka et al. (2013)**.



**Figure III.10. Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur le taux d'élimination du cuivre**

### III.2.1.3. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du cuivre

La cinétique de rétention décrit la vitesse de réaction qui permet la détermination du temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La Figure III.11 montre les cinétiques d'adsorption de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  sur les deux matériaux étudiés pour une concentration initiale de 0.1573 mmol/L.

Les résultats obtenus indiquent que l'adsorption est rapide dans la première période de la réaction et devient de plus en plus lente avec l'augmentation du temps de contact jusqu'à l'équilibre. Cet équilibre entre le métal en solution et celui fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend de la vitesse de la diffusion des ions dans le solide et de la mobilité ionique dans le fluide et aussi des interactions métal-matériaux.

Nous constatons également que le temps d'équilibre d'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  se diffère selon la matrice adsorbante. La cinétique de l'adsorption du cuivre par la diatomite (Figure III.11), montre que l'équilibre est atteint après une durée voisine de

120 min et on observe un palier à partir de 120 jusqu'à 2160 minutes ou l'effet du temps du contact n'a pas d'effet sur la capacité d'adsorption des ions du cuivre.

Par ailleurs, la cinétique de l'adsorption des ions du cuivre par la scorie montre que la capacité d'adsorption du cuivre augmente progressivement avec l'augmentation de la durée de contact jusqu'à l'équilibre après 260 min.

Cette différence du temps nécessaire à l'équilibre est liée d'une part au nombre et au type des sites actifs présents dans les adsorbants, et d'autre part aux types d'interactions métal-adsorbant.

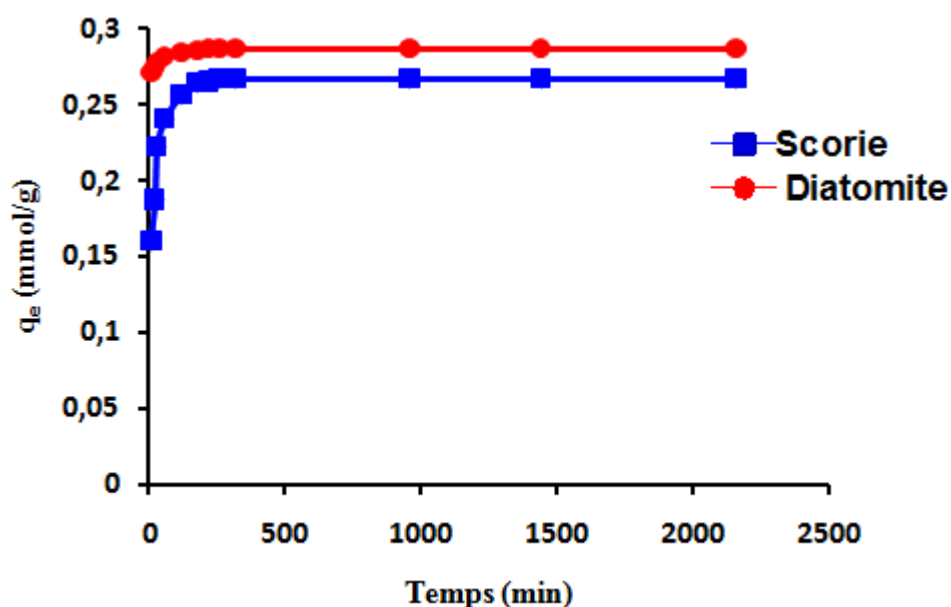


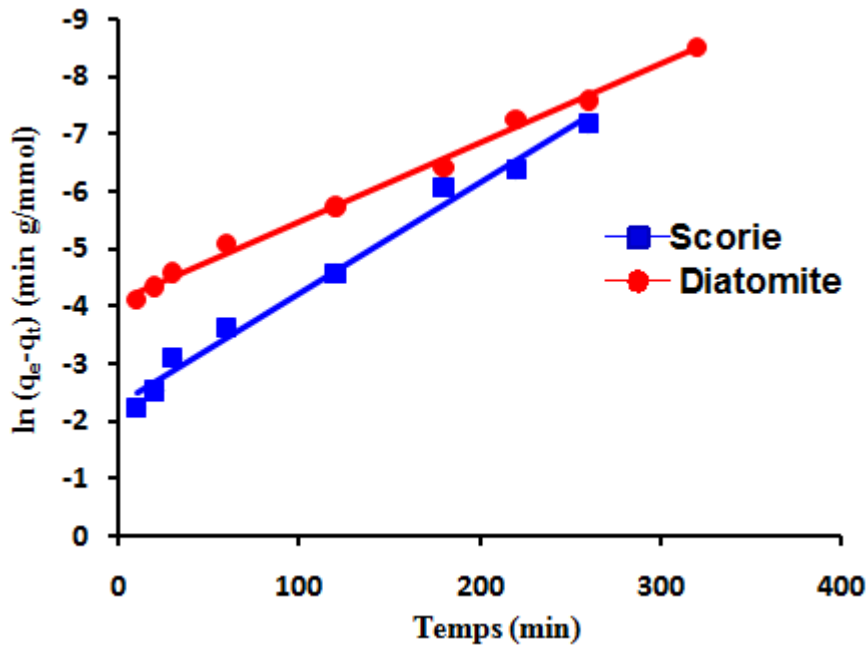
Figure III.11. Cinétique d'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie

La constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren (1898). La relation de Lagergren basée sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide – solide.

Dans le souci de se rapprocher le plus possible du mécanisme réactionnel réel, **Ho et McKay (1998)** ont opté plutôt pour un modèle cinétique de deuxième ordre, l'application du modèle de Blanchard nous permet de définir le pseudo second ordre de la réaction dans un procédé de sorption.

Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants naturels et synthétiques.

Le modèle de Lagergren est vérifié si les coefficients de corrélations sont supérieurs à 0.9 et que les valeurs des capacités maximales de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches aux valeurs mesurées expérimentalement (**Ahmad, 2005 ; Agrawal et Sahu, 2006**). Dans notre étude, nous constatons que les coefficients de régression par les deux modèles sont élevés (0.976 dans le cas de la ditomite et 0.98 dans le cas de la scorie), par contre les écarts entre les capacités maximales adsorbées théoriques et expérimentales sont importants, ce qui indique que le modèle pseudo-premier-ordre est inapproprié pour décrire les réactions d'adsorption du cuivre sur ces deux matériaux.

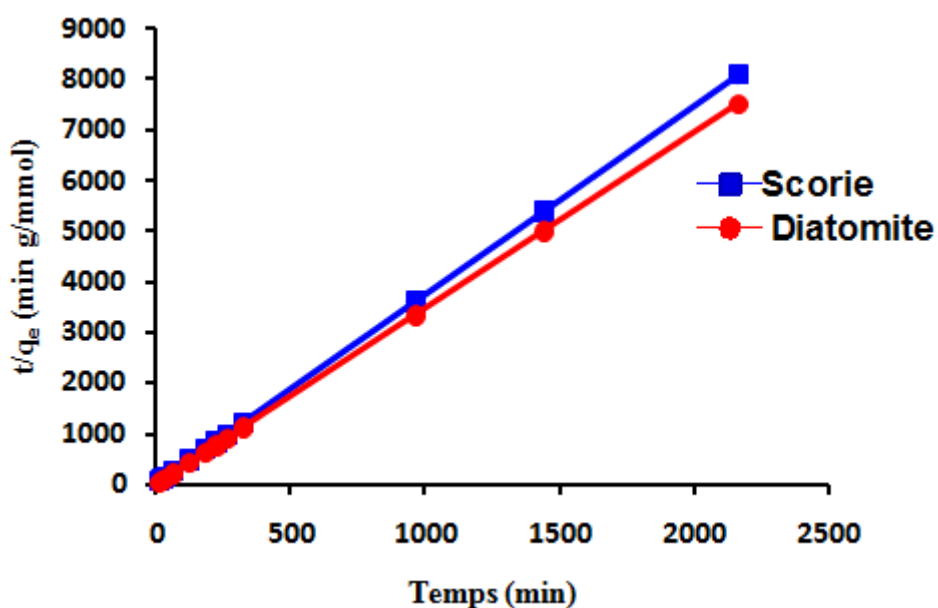


**Figure III.12. Courbes illustrant le modèle cinétique du premier ordre pour l'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie**

D'après les résultats indiqués sur le Tableau III.3, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus proche pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption des ions du cuivre par la diatomite et la scorie qui représente un bon coefficient de corrélation ( $R^2 = 1$ ). De même et d'après les valeurs de  $q_2$  montrées sur le Tableau III.3, on remarque que cette valeur calculée par le modèle de pseudo second ordre est très proche à celle déterminée expérimentalement, ce qui justifie encore que les cinétiques d'adsorption des ions du cuivre par la diatomite et la scorie sont de pseudo second ordre. Le modèle pseudo-second ordre est aussi basé sur la capacité d'adsorption sur le matériau considéré et est en accord avec une chimisorption (Ho et McKay, 1998).

Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption ( $k_2$ ), les valeurs des vitesses initiales ( $h_2$ ), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre ( $q_2$ ) sont listées dans le Tableau III.3.

Les valeurs des constantes de vitesses d'adsorption  $k_2$  des ions du cuivre sur les deux adsorbants reflètent bien le temps mis dans chaque adsorbant pour atteindre l'équilibre. La vitesse d'adsorption  $k_2$  de la diatomite ( $3.84 \text{ gmmol}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) est supérieure à celle de la scorie ( $0.84 \text{ gmmol}^{-1}\text{min}^{-1}$ ). La même constatation est faite pour la vitesse initiale d'adsorption  $h_2$  qui est  $0.32 \text{ mmol g}^{-1}\text{min}^{-1}$  pour la diatomite et de  $0.059 \text{ mmol g}^{-1}\text{min}^{-1}$  pour la scorie.



**Figure III.13. Courbes illustrant le modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie**



**Tableau III.3. Constantes et coefficients des modèles cinétiques de l'adsorption cuivre**

	Adsorbant	
	Diatomite	Scorie
<b>Cinétique du pseudo premier ordre</b>		
$q_1$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.0087	0.01
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.013	0.019
$h_1$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1.79	0.0019
$R^2$	0.976	0.98
<b>Cinétique du pseudo deuxième ordre</b>		
$q_2$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.29	0.268
$k_2$ (gmmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	3.94	0.83
$h_2$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.303	0.059
$R^2$	1	1

#### III.2.1.4. Isotherme d'adsorption et de sorption du cuivre :

L'isotherme d'adsorption est la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ). En général, la concentration des ions du cuivre retenue par l'adsorbant, est calculée par la différence entre la concentration initiale du cuivre  $C_0$  et leur concentration résiduelle  $C_e$ .

Pour atteindre les valeurs maximales de capacité d'adsorption du cuivre et qui représentent la saturation de tous les sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en ions cuivre sur la capacité d'adsorption. En prenant en considération une gamme de concentrations initiales du cuivre variée de 0.1573 à 4.72 mmol/L.

Les essais ont été effectués dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration de l'adsorbant 1g/100 ml
- Vitesse d'agitation 150 tr/min
- Temps d'agitation 120 min pour la diatomite et 260 min pour la scorie
- pH fixe à 5.5 pour la diatomite et 6 pour la scorie

D'après la Figure III.14, nous observons que les isothermes d'adsorption des ions du cuivre sur la diatomite et la scorie ont la même allure, l'isotherme obtenu est de type H d'après la classification de Giles (**Giles et al., 1974**).

Nous constatons que la partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution, puis s'atténue pour atteindre un plateau correspondant à une saturation des sites d'adsorption. Ce phénomène se produit selon (**Crepuy, 2004**) lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes et traduisant une adsorption en monocouche.

D'après les courbes d'isotherme, la capacité maximale d'adsorption du cuivre par la diatomite et la scorie sont de l'ordre de 0.31 et 0.3 mmol/g respectivement.

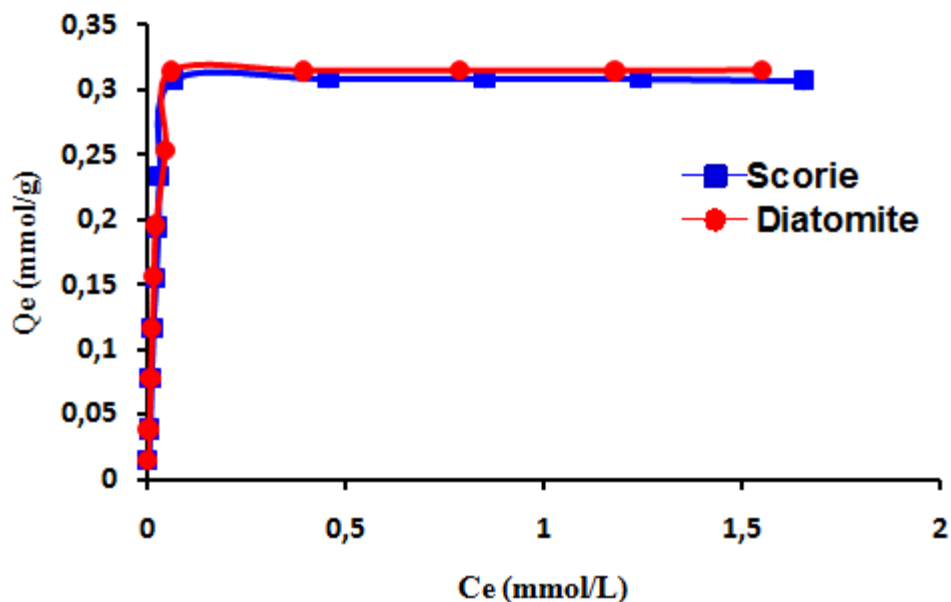


Figure III.14. Isotherme d'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie

### III.2.1.5. Modélisation des équilibres isothermes de sorption

Afin de déterminer la capacité théorique maximale et définir le modèle, auquel obéit cette sorption, nous avons appliqué aux données expérimentales mesurées les équations des deux modèles mathématiques les plus utilisés, Freundlich et Langmuir.

L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur du coefficient de corrélation  $R^2$ , plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquations avec le modèle considéré.

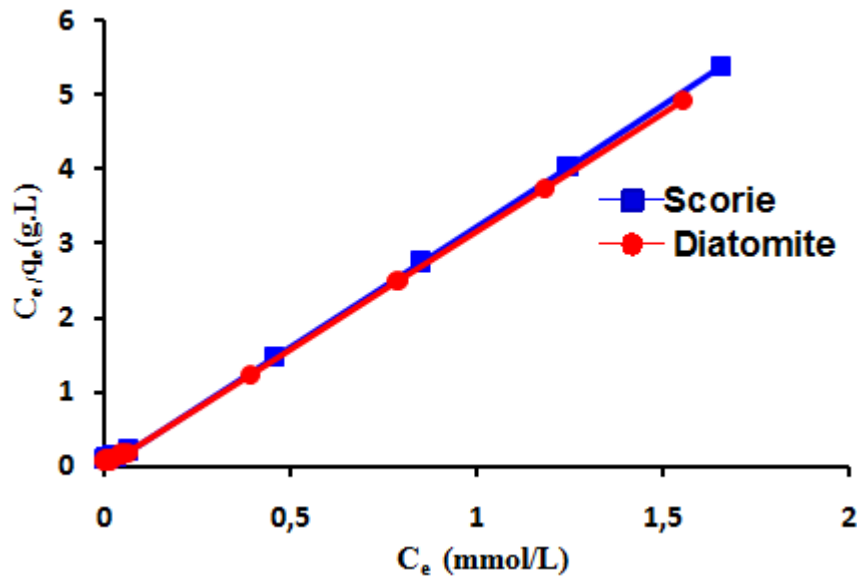
Le tracé de la variation de  $(C_e)$  en fonction de  $(C_e/Q_e)$  modèles de Langmuir (Figure III.15) est une droite avec un coefficient de corrélation de  $R^2 = 0.999$  pour la diatomite et la scorie. De la sorte que les coefficients de corrélation des isothermes d'adsorption ont été trouvés favorables et les données expérimentales coïncident parfaitement avec le modèle de Langmuir. Nous pouvons dire que le modèle de Langmuir, est adéquat pour une bonne description de ces isothermes d'adsorption du cuivre sur les matériaux étudiés.

Les paramètres du modèle de Langmuir ( $q$  et  $b$ ) représentées dans le Tableau III.3 montrent que la capacité maximale d'adsorption ( $q_{\max}$ ) est égale à 0.319 mmol/g avec une énergie d'adsorption ( $b$ ) est égale à 63.97 L.mmol<sup>-1</sup> pour la diatomite et  $q=0.312$ mmol/g et  $b=56.23$ L.mmol<sup>-1</sup> pour la scorie. Les résultats de la capacité maximale d'adsorption expérimentale obtenus sont proches aux résultats de la capacité maximale d'adsorption calculés ce qui signifie que le modèle de Langmuir est adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie.

$b$  est une constante liée à l'énergie d'adsorption (L.mmol<sup>-1</sup>), une valeur élevée de la constante de Langmuir  $b$  indique que le début de l'isotherme est très désirable ce qui indique une haute affinité du l'adsorbant vis-à-vis le sorbat (**Davis et al., 2003**).

Une autre caractéristique du modèle de Langmuir peut être calculée; il s'agit du paramètre d'équilibre  $R_L$ , la valeur de indique la nature du processus d'adsorption qui peut être non favorable ( $R_L > 1$ ), linéaire ( $R_L = 1$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ) ou bien irréversible ( $R_L = 0$ ). Dans cette étude, les valeurs de  $R_L$  trouvée sont comprise entre 0 et 1, dans le cas de l'utilisation de la diatomite comme adsorbant la valeur de  $R_L$  est entre ( $0.003 < R_L < 0.093$ ) et elle est comprise entre ( $0.004 < R_L < 0.1$ ) dans le cas de la scorie, ces résultats indiquent que le processus d'adsorption est favorable.

La valeur du paramètre d'équilibre  $R_L$  combinée à celles de l'isotherme de Langmuir ( $b$  et  $q$ ) indiquent que les matériaux utilisés possèdent un bon potentiel pour l'adsorption du cuivre en solution aqueuse.



**Figure III.15. Isothermes d'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie  
(Selon le modèle de Langmuir)**

Les résultats de l'essai de modélisation des isothermes d'adsorption du cuivre par la diatomite et la scorie, selon le modèle de Freundlich, sont représentés sur la Figure III.16. D'après les résultats présentés sur le Tableau III.2, nous déduisons que le modèle de Freundlich est adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie dans tout le domaine des concentrations étudiées. ( $R^2= 0.973$  et  $R^2=0.98$  pour la diatomite et la scorie respectivement).

Les valeurs de constante de Freundlich calculées de  $K_F$  (indique la capacité d'adsorption et la force adsorbative des liaisons) sont de 3.59 et 3.97  $\text{mmol g}^{-1}$  et leurs valeurs de  $n$  (le facteur d'hétérogénéité) sont de 1.22 et 1.19 pour la diatomite et la scorie respectivement. Les valeurs de  $n$  obtenu sont comprise entre 1 et 10 ce qui signifie une bonne adsorption (Ahalya et al., 2005).

Les valeurs de  $1/n$  sont  $0 < 1/n < 1$  montrent que la capacité d'adsorption est légèrement gênée à des faibles concentrations d'équilibre (Erdem et al., 2004). Elles montrent également la nature hétérogène de la surface de l'adsorbant (Milonjic et al., 2007).

Le résultat négatif de l'énergie libre obtenue dans le cas de la diatomite  $\Delta G = -19.94 \text{ kJ mol}^{-1}$  et la scorie  $\Delta G = -20.18 \text{ kJ mol}^{-1}$  indique la faisabilité du processus et la spontanéité de la nature d'adsorption. La valeur de  $\Delta G$  obtenu est comparable à celle trouvée par (Šljivic' et al., 2009) qui a étudié l'adsorption du cuivre sur diatomite brute d'origine Serbie ( $\Delta G = -23.209 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

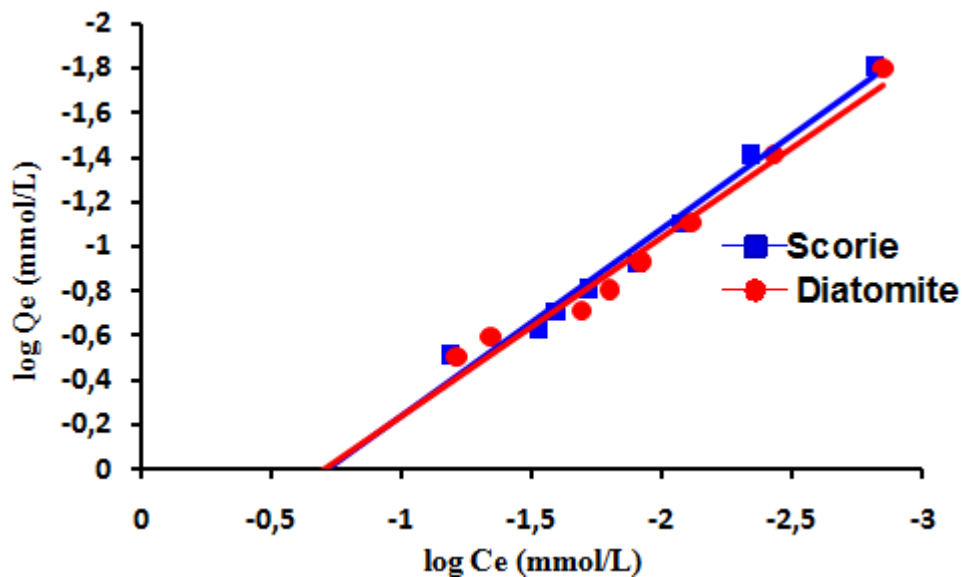


Figure III.16. Isothermes d'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie (Selon le modèle de Freundlich).

Tableau III.4. Les constantes des isothermes d'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie.

	Adsorbant	
	Diatomite	Scorie
<b>Modèle de Langmuir</b>		
$Q$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.319	0.312
$b$ (L mmol <sup>-1</sup> )	6.53	56.23
$R^2$	0.999	0.999
<b>Modèle de Freundlich</b>		
$K_F$ (mmol g <sup>-1</sup> )	3.590	3.97
$n_1$ (g mmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1.220	1.19
$R^2$	0.973	0.98

Dans un but purement comparatif, nous présentons dans le tableau ci-dessus la capacité d'adsorption de quelques adsorbants naturels.

**Tableau III.5. Capacité d'adsorption du cuivre sur quelques adsorbants**

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mmol/g)	Références
Argile naturelle	0.7	Sevil et Bilge (2007)
Montmorillonite	0.45	Bhattacharyya et Gupta (2006)
kaolinite	0.16	Ömer et al. (2003)
Illite	2.47	Oubagaranadin et al. (2010)
Bentonite	0.5 g	Bourliva (2015)
Sépiolite	0.108	Garcia Sanchez (1999)
Diatomite	0.33	Al-Degs et al. (2001)
Mn-diatomite	0.803	Al-Degs et al. (2001)
Zéolite	0.106	Monserv et Nafaa (2002)
Clinoptilolite naturelle	0.14	Kurniawan et al. (2006)
Zéolite des cendres volantes	2.081	Wei et Ying (2006)
Meta-kaolin	0.77	Cheng et al. (2012)



### III.2.2.Zinc

#### III.2.2.1.Isotherme d'adsorption en fonction du pH

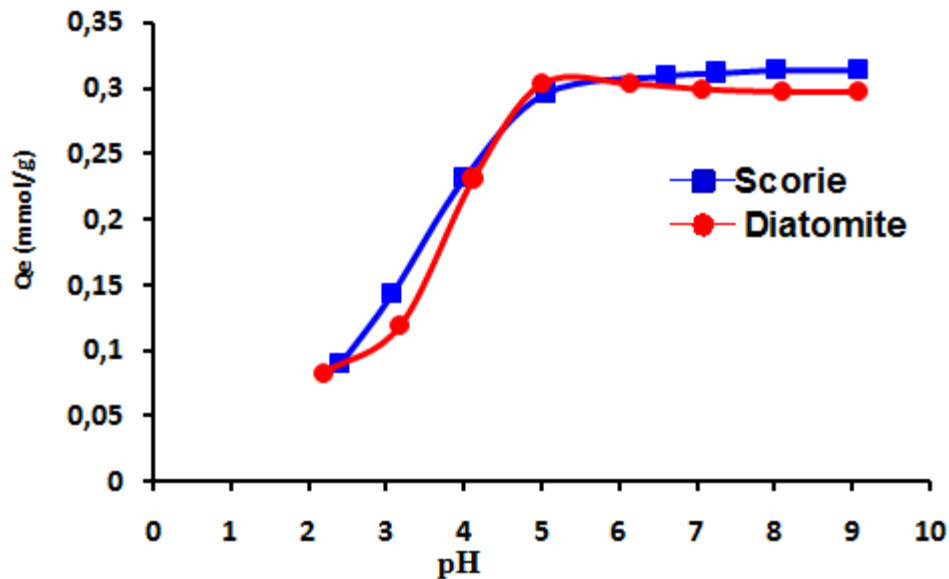
Le pH de la solution aqueuse est une variable importante qui contrôle l'adsorption du métal sur la surface du matériau. L'adsorption des ions du zinc est fortement influencé par le pH; ceci est dû à l'implication de mécanismes qui sont à leur tour-pH dépendants, tels que l'échange d'ions, la complexation, ou encore la rétention par des forces électrostatiques (**Corami et al., 2007**).

L'adsorption des ions du zinc sur la diatomite et la scorie à différents pH est montrée sur la Figure III.17. Nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente d'autant plus que le pH augmente. D'après la courbe que la capacité d'adsorption, à des pH acide de 2 et 3, est faible pour les deux matériaux, elle atteint des valeurs maximum environ 0.31 mmol/g à pH ~ 5 pour la diatomite et 0.29 mmol/g à pH ~ 6.5 pour la scorie.

En effet, à des pH très acides les cations bivalents tendent à s'échanger contre les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{H}^+$  du réseau; or, ils sont en compétition avec les ions  $\text{H}^+$  présents en grande concentration dans la solution. Les ions  $\text{H}^+$ , de part leur faible taille et donc leur mobilité, se trouvent privilégié à occuper d'avantage de sites sur la surface de l'adsorbant.

À des pH alcalins, les courbes (Figure III.17), montrent une élimination des cations du zinc, qui avoisine 100%, ceci est dû selon **Dimovic et al.(2009)** à la précipitation des ions sous formes d'hydroxyde ou d'oxyde de zinc qui surviennent

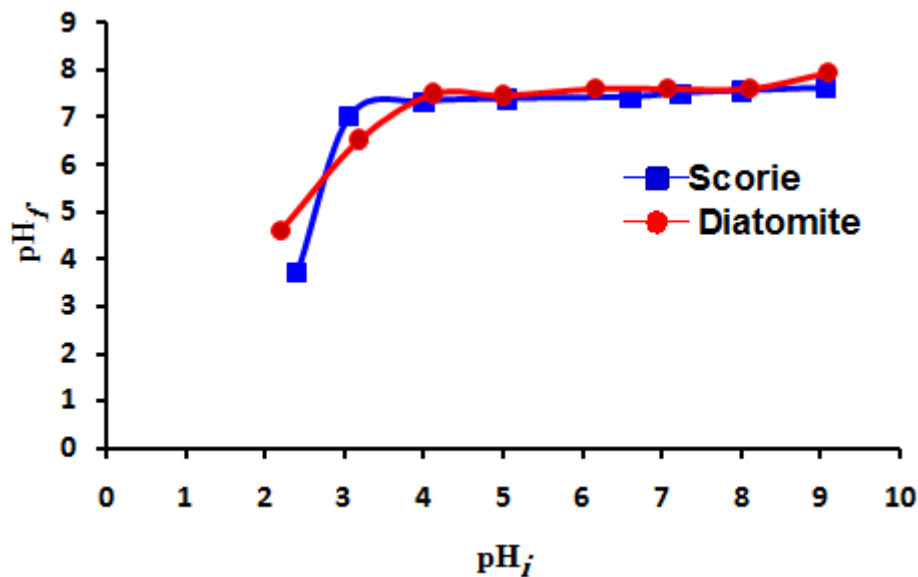
aux pH alcalins. Cependant, aux pH légèrement acides à neutres (5, 6, 7), l'élimination est due en grande partie à l'adsorption proprement dite par échange d'ions qui se fait entre les espèces cationiques et le  $\text{Ca}^{2+}$  de la diatomite et la scorie. D'après ces résultats, nous pouvons déduire le pH optimal d'adsorption qui est jugé de 5 à 6.



**Figure III.17. Effet du pH sur l'adsorption du Zinc sur la diatomite et la scorie**

À l'équilibre, le pH final est relevé pour le comparer avec le pH initial et pour déceler un éventuel changement du pouvoir tampon de l'adsorbant en présence des métaux. Les résultats de la méthode en batch pour la détermination des variations du pH final après adsorption des cations du zinc en fonction du pH initial sont illustrés sur la figure III.18. D'après le graphe, dans l'intervalle de pH allant de 2 à 4, les valeurs du pH final augmentent avec l'augmentation des valeurs du pH initial, alors que ce pH final se maintient constant en faisant varier le pH initial de 4 à 10. Le plateau formé par cette invariabilité du pH final reflète le changement de la charge de surface de l'adsorbant du positif vers le négatif et vis versa. Selon la figure, le plateau

obtenu à la valeur de pH au alentour de 7 correspondant au pH de point de charge nulle de nos agents adsorbants.

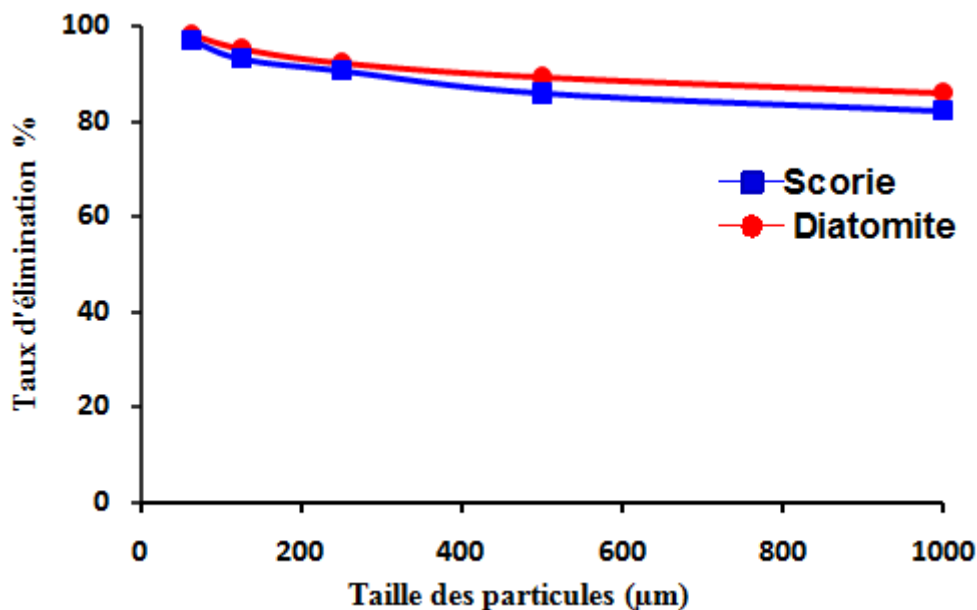


**Figure III.18. Variation du pH final de la solution en fonction du pH initial**

#### III.2.2.2. Effet de la taille des particules de l'adsorbant

Le diamètre des particules joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules, en effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande qui va alors augmenter son pouvoir de rétention, on outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

D'après la Figure III.19 nous constatons que l'augmentation de la taille des particules dans l'intervalle étudié pour les deux adsorbants provoque une diminution de la capacité d'adsorption sur deux adsorbants de (99% pour la diatomite - 97% pour la scorie ) pour la granulométrie 63 $\mu$ m a (85% pour la diatomite et 83 % pour la scorie) pour la granulométrie 1000  $\mu$ m.



**Figure III.19. Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur le taux d'élimination du zinc**

### III.2.2.3.L'effet du temps de contact sur l'adsorption du zinc

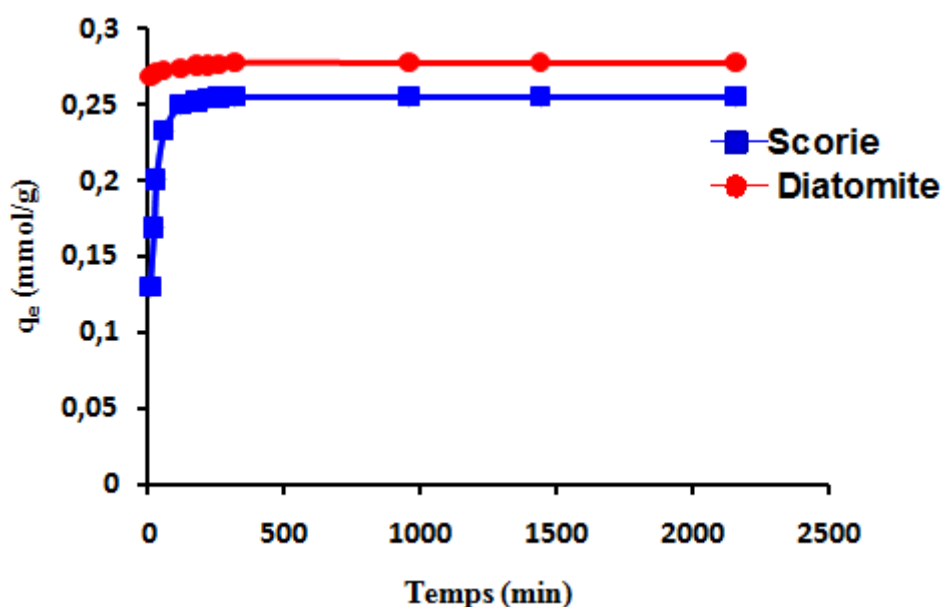
La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation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

Le temps de contact choisis dans cette étude était entre 0 et 2160 min à une température ambiante. Le pH initial mesuré était de ~ 5 pour la diatomite et ~ 6 pour la scorie. La concentration d'adsorbant était de 1g /100 ml et la concentration initiale de  $Zn^{2+}$  est de 1.529 mmol/l.

La Figure III.20 montre que La cinétique d'adsorption était initialement très rapide, ce qui peut être expliqué par la disponibilité des sites actifs sur la surface des deux adsorbants, Ensuite elle est devenue plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre et cela peut être dû à la diminution de la surface de contact après occupation des sites

actifs et donc les cations  $Zn^{2+}$  restant en solution deviennent concurrents entre eux mêmes. **Degrement, (1996) et Perche (2004)** ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente.

Généralement le temps de contact de 120 min était considéré comme un temps idéal pour la rétention du  $Zn^{2+}$  sur les deux adsorbants et la capacité maximale observée est de 0.27 et 0.25 mmol/g pour la diatomite et la scorie respectivement.

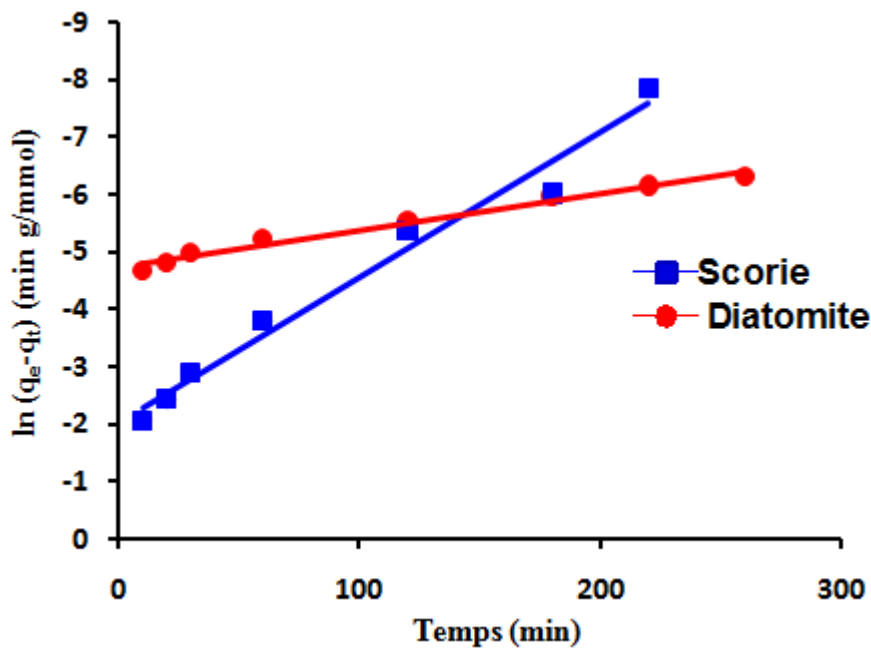


**Figure III.20. Cinétique d'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie**

Les résultats expérimentaux des cinétiques de sorption des cations du zinc par la diatomite et la scorie sont modélisés par l'équation de Lagergren (pseudo-premier ordre). La relation de Lagergren est vérifiée, en portant  $\ln(q_e - q)$  en fonction du temps, nous devons obtenir une droite de pente  $(-K_1)$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln q_e$ .

La modélisation des cinétiques de sorption du zinc par la diatomite et la scorie à l'aide du modèle de Lagergren est présentée sur la Figure III.21. Les paramètres du

modèle de Lagergren et les coefficients de détermination obtenus sont rassemblés dans le Tableau III.6. Les coefficients de détermination sont bon ( $R^2 = 0.98$  et  $= 0.97$  pour la diatomite et la scorie respectivement), mais les valeurs de la capacité de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont inférieures aux valeurs expérimentales, ce qui montre que le modèle de Lagergren n'est pas applicable pour la description de la sorption zinc par les deux adsorbants utilisés.



**Figure III.21. Courbes illustrant le modèle cinétique du premier ordre pour l'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie**

L'équation du second degré de la cinétique d'adsorption est basée sur l'hypothèse que l'étape limitant l'adsorption est la chimiosorption qui implique des forces et des échanges d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat (**Mohan et Chander, 2006; Suhas et al., 2007**).

L'évolution du modèle de Blanchard (l'équation linéaire du pseudo second ordre)  $t/Q=f(t)$  pour la sorption des cations du zinc par la diatomite et la scorie est

présentée sur la Figure III.22. Les paramètres obtenus à l'aide du modèle et les coefficients de détermination sont regroupés dans le Tableau III.6.

Nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des cations du zinc par nos agents adsorbants puisque le coefficient de corrélation est le plus élevé ( $R^2 = 0.999$  pour la diatomite et  $R^2 = 1$  pour la scorie), ce qui montre que la linéarisation est de bonne qualité. Les valeurs théoriques de la capacité de sorption à l'équilibre  $q_e$  obtenus à partir de cette équation sont proches de celles expérimentales ce qui nous permet de suggérer que l'adsorption du zinc sur les différents adsorbants est mieux représentée par le processus cinétique du pseudo second ordre.

Les valeurs de la constante de vitesse d'adsorption  $K_2$  sont 3.21 et 1.34  $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$  pour la diatomite et la scorie respectivement, et les valeurs de la vitesse initiale d'adsorption  $h_2$  est de 0.24 ( $\text{mmol g}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) pour la diatomite 0.051( $\text{mmol g}^{-1}\text{min}^{-1}$ ) et la scorie respectivement. Ces résultats reflètent bien les résultats expérimentales de la cinétique d'adsorption.

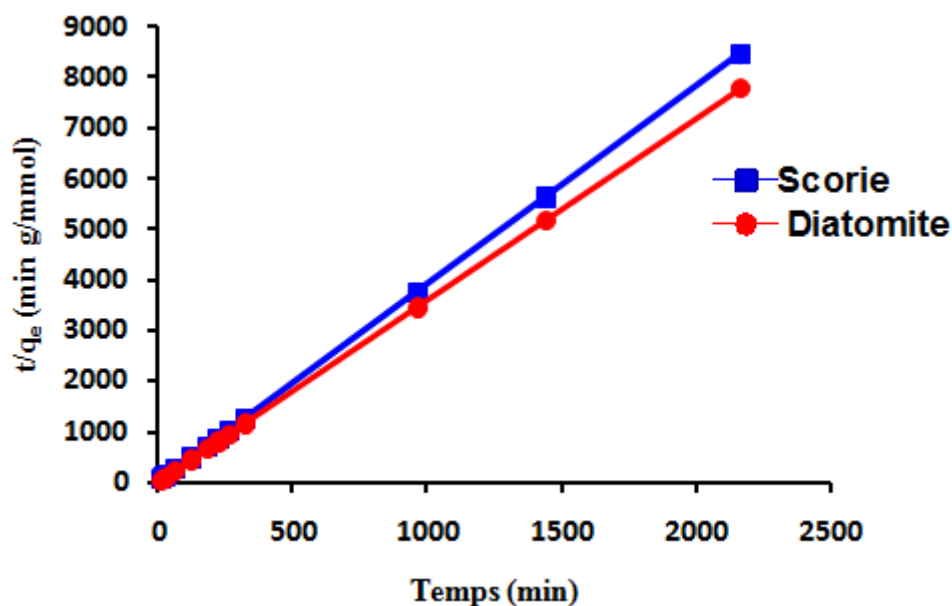


Figure III.22. Courbes illustrant le modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie

Tableau III.6. Constantes et coefficients des modèles de cinétiques de l'adsorption du zinc

	Adsorbant	
	Diatomite	Scorie
<b>Cinétique du pseudo premier ordre</b>		
$q_1$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.015	0.128
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.006	0.025
$h_1$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	2.9	0.0032
$R^2$	0.982	0.977
<b>Cinétique du pseudo deuxième ordre</b>		
$q_2$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.278	0.256
$k_2$ (gmmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	3.21	0.78
$h_2$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.248	0.051
$R^2$	0.999	1



#### III.2.2.4. Isothermes de sorption du zinc

On peut décrire un processus de sorption à l'aide d'une isotherme de sorption, une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté sorbée par unité de masse de sorbant à l'équilibre  $q_e$  et la concentration du soluté en solution à l'équilibre  $C_e$ .

L'effet de la concentration initiale en  $Zn^{2+}$  était étudié à un pH initial constant  $\sim 5$  pour la diatomite et  $\sim 6$  pour la scorie, dose d'adsorbant de 1g/L, la concentration initiale du zinc variée de 0.1529 à 4.58mmol/L à température ambiante.

La Figure III.23 représente les isothermes d'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie. L'isotherme d'adsorption du zinc montre une adsorption importante aux faibles concentrations, puis on remarque une augmentation de la capacité d'adsorption des ions de  $Zn^{2+}$  avec l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à atteindre la capacité maximale d'adsorption (0.3 et de 0.25 mmol/L pour la diatomite et de la scorie respectivement) suivie par un palier ce qui signifie la saturation des deux matériaux.

L'isotherme d'adsorption du zinc sur la diatomite est de type H selon la classification de **Giles et al. (1974)**. Généralement, ce type d'isothermes d'adsorption résulte de la prédominance des interactions ioniques fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Pour la scorie l'isotherme est de type L, Les isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution une concavité tournée vers le bas qui se traduit par une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce type d'isothermes est associé habituellement à une adsorption ionique en solution (par

exemple, cations du métal dans l'adsorbat et un autre dans la solution) avec une faible compétition avec les molécules du solvant. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est également faible (Giles et al., 1974).

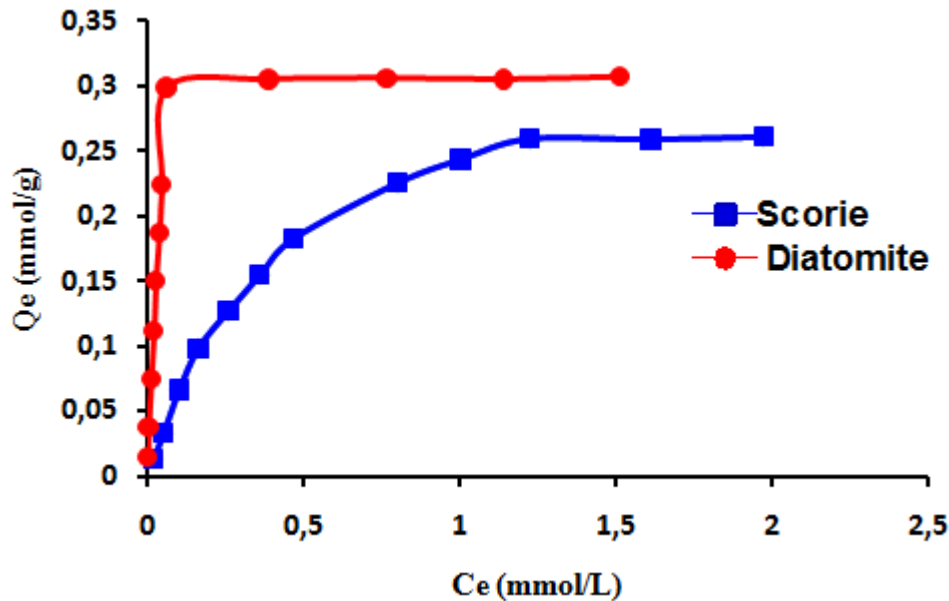


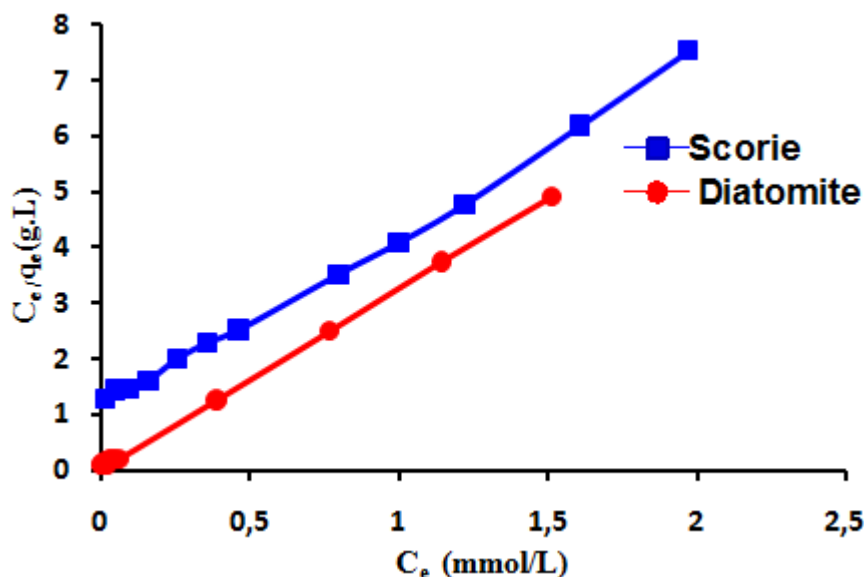
Figure III.23. Isotherme d'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie

### III.2.2.5. Modélisation des équilibres isothermes de sorption

La description mathématique de la sorption à l'interface solide-liquide est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière. Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes. Les modèles mathématiques d'isotherme d'adsorption selon Langmuir et Freundlich permettent de déterminer la capacité maximum d'adsorption du support.

La modélisation des résultats expérimentaux des isothermes de sorption du cation de zinc par la diatomite et la scorie le model de Langmuir est présentée sur la

Figure III.24 et les paramètres du modèle de Langmuir obtenus ainsi que les coefficients de détermination sont regroupés dans le Tableau III.4. D'après les coefficients de corrélations du modèle de Langmuir ( $R^2 = 0.99$ ), nous concluons que le modèle de Langmuir est conforme aux données expérimentales d'équilibre, pour les deux matériaux étudiés (la diatomite et la scorie). Les capacités maximales d'adsorption déduites du modèle de Langmuir sont généralement en concordance avec les capacités déduites expérimentalement. Le mécanisme impliqué est donc une adsorption en monocouche qui met en jeu des sites identiques et indépendants, en nombre limité (Do, 1998).



**Figure III.24. Isothermes d'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie (Selon le modèle de Langmuir).**

De surcroît, nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir  $q_m$  et  $K_L$  et le facteur de séparation  $R_L$  pour les deux matériaux (Tableau III.4). Les résultats montrent des facteurs de séparation qui sont compris entre 0 et 1, ce qui signifie que le procédé d'adsorption des cations du zinc sur les deux solides dans la gamme de

concentration allant de 0.1529 à 4.58mmol/L est favorable. Ces résultats concordent avec ceux obtenus avec des travaux antérieurs (**Anbalagan et al., 2004; Babu et Gupta, 2008**)

Nous trouvons que la valeur de  $R_L$  est comprise entre 0 et 1 ( $0.0045 < R_L < 0.12$ ) dans le cas de la diatomite et entre ( $0.075 < R_L < 0.71$  dans le cas de la scorie) donc il apparaît, à travers ces résultats, que l'isotherme de Langmuir est favorable pour l'adsorption du zinc sur les deux matériaux étudiés.

La modélisation mathématique des résultats de l'isotherme d'adsorption du zinc par la diatomite et la scorie selon le model de Freundlich est représentée sur la Figure III.25. Ce dernier fournit le plus souvent une bonne description de l'adsorption sur les surfaces solides hétérogènes (**Stumm et Morgan, 1981; Arias et al., 2001**).

Les coefficients de corrélation des résultats expérimentaux obtenus en appliquant l'équation de Freundlich sont proche de 1 pour les deux matériaux, ce qui semble que le model est représentatif de la réaction d'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie.

Ce résultat suggère que, le zinc est adsorbé à la surface de ces matériaux naturels de différentes manières. On peut conclure les données expérimentales pour les ions du zinc ont fourni une adéquation satisfaisante avec les modèles de Langmuir et de Freundlich

Les constantes de Freundlich  $K_F$  correspondent à la capacité d'adsorption maximum du zinc sont 2.39 et 0.37 mmol g<sup>-1</sup>, et leur valeurs de n sont de 1.29 et 1.25 gmmol<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> pour la diatomite et la scorie respectivement, répondent au model empirique de Freundlich.

Le paramètre d'intensité,  $1/n$ , indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque  $1/n=0$ , l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveau les sites d'adsorption apparaissent. Lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue. Donc d'après les résultats obtenus (Tableau III.7), l'isotherme de Freundlich est favorable pour l'adsorption du zinc sur les différents adsorbants.

Les valeurs de la variation de l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ) sont de  $-11.62$  et  $-12.04$   $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour la diatomite et la scorie respectivement (Tableau III.7). Elles indiquent que le processus d'adsorption du  $\text{Zn}^{2+}$  par les deux adsorbants est spontané.

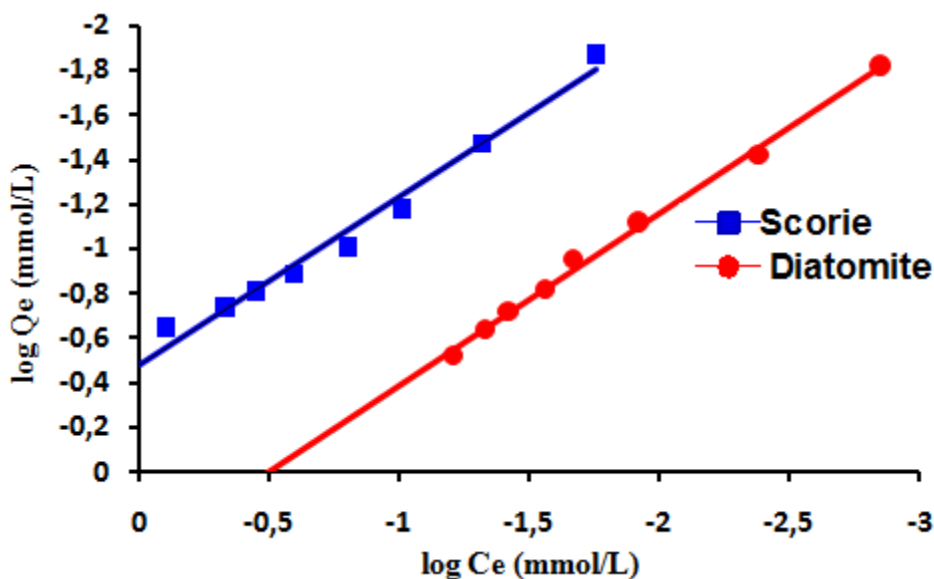


Figure III.25. Isothermes d'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie

(Selon le modèle de Freundlich).

Tableau III.7. Les constantes des isothermes d'adsorption du zinc sur la diatomite et la scorie.

	Adsorbant	
	Diatomite	Scorie
<b>Modèle de Langmuir</b>		
$Q$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.311	0.32
$b$ (L mmol <sup>-1</sup> )	4.58	2.67
$R^2$	0.999	0.995
<b>Modèle de Freundlich</b>		
$K_F$ (mmol g <sup>-1</sup> )	2.390	0.37
$n_1$ (gmmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1.290	1.25
$R^2$	0.996	1

A titre comparatif, nous illustrons dans le Tableau III.8 la capacité d'adsorption du zinc sur quelques adsorbants naturels et synthétiques.

**Tableau III.8. Capacité d'adsorption du zinc sur quelques adsorbants**

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mmol/g)	Références
Argile naturelle	1.23	Sevil et Bilge (2007)
Kaolinite	0.31	Ndongo (2015)
Illite	0.98	Oubagaranadin et al. (2010)
Bentonite	0.367	Kalm et al. (1996)
Sépiolite	0.087	GarciaSanchez (1999)
Diatomite	0.41	Necla (2011)
Mn-diatomite	0.25	Necla (2011)
Zéolite	0.038	Kim et al. (2001)
Clinoptilolite naturelle	0.21	Shawabkeh et al. (2004)
Zeolite des cendres volantes	1.154	Wei et Ying (2006)
Meta-kaolin	0.67	Ndongo (2015)

### III.2.3.Plomb

#### III.2.3.1.Isotherme d'adsorption en fonction du pH

Le pH de la solution est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la nature de l'adsorbat. Dans cette étude nous avons suivi l'évolution de la capacité d'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie en fonction de la variation du pH initial de la solution. L'effet du pH sur l'adsorption du  $Pb^{2+}$  par la diatomite et la scorie a été suivi dans une gamme de pH de 2 à 9 pour une concentration en plomb de 0.939 mmol/L, une densité de matériaux de 1g/100 ml et un temps d'agitation de 24 h (Figure III.26).

D'après les résultats mentionnés dans la Figure III.26 nous remarquons que La capacité d'adsorption augmente progressivement avec l'augmentation du pH du milieu jusqu'à la valeur de 5.

**Huang et Fuerstenau (2001)** ont expliqué que l'adsorption relativement élevée obtenue à des valeurs de pH élevé représente l'élimination de  $Pb^{2+}$  des solutions, soit par l'adsorption soit par la précipitation de l'hydroxyde. Toutefois, il est clair que l'adsorption est le processus dominant entre 3 et 5.5. C'est la raison pour laquelle la valeur optimale de pH qui a été choisi, où l'adsorption est maximale, est à environ 5,5 pour toute autre expérience.

A partir de pH ~5.5 nous constatons que la quantité de du  $Pb^{2+}$  absorbée reste stable a un maximum d'adsorption correspond à  $q_e=0.1$ mmol/g. Ceci est le résultat non seulement du phénomène d'adsorption mais aussi des processus de précipitation et de complexation des cations métalliques.



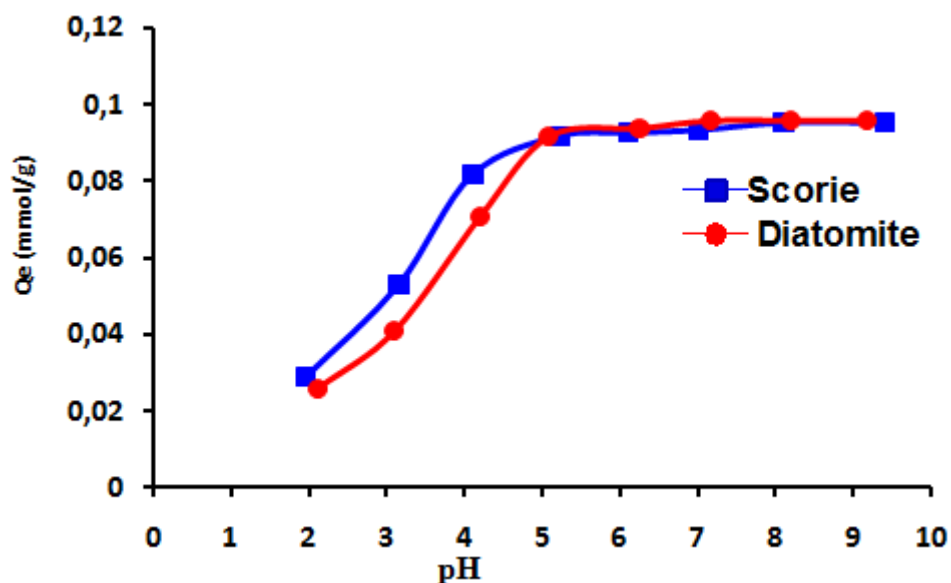


Figure III.26. Effet du pH sur l'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie

Les résultats de l'étude de l'effet l'adsorption du plomb sur le pH final après équilibre (Figure III.27) nous a données les mêmes constatations notées dans le cas du cuivre et du zinc, nous constatons une stabilité du pH final à partir du pH initial 4 qui s'étale sur la gamme de pH allant de 4 à 10 ce qui confirme le pouvoir tampon de la diatomite et la scorie volcanique étudiées.

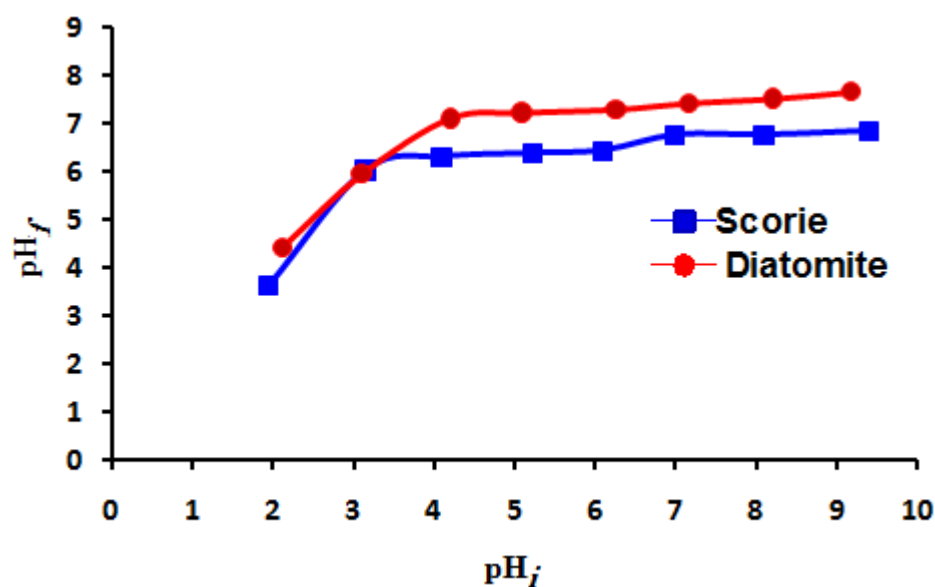


Figure III.27. Variation du pH final de la solution en fonction du pH initial

### III.2.3.2. Effet de la taille des particules de l'adsorbant

La granulométrie de l'adsorbant est un paramètre déterminant de l'efficacité de l'adsorption, nous avons étudié l'effet de la taille des particules des deux adsorbants (de 63 à 1000 $\mu\text{m}$ ) sur le taux d'élimination du plomb.

D'après la Figure représentés ci-dessus, la réactivité des particules vis-à-vis des échanges solide - liquide est notamment liée à leur taille. Nous remarquons que le taux de rétention est important quant la taille des particules est petite (99% pour la diatomite et 95% pour la scorie) et la capacité de sorption augmente avec la diminution de la taille des particules en raison de l'augmentation de la surface spécifique.

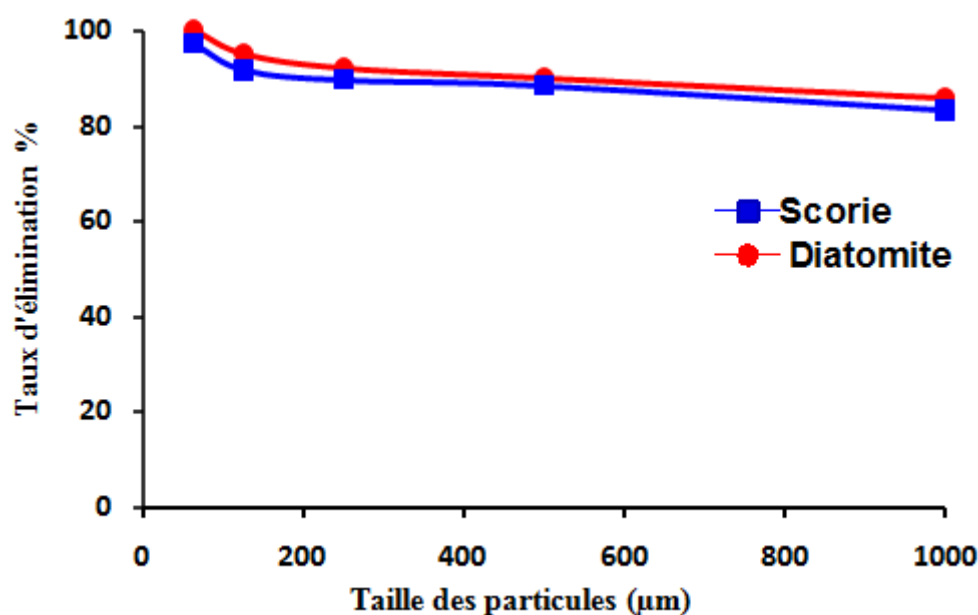


Figure III.28. Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur le taux de  
plomb

### III.2.3.3. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du plomb

La cinétique de rétention décrit la vitesse de réaction qui permet la détermination du temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Les expériences ont été réalisées à pH ~5.5 pris initialement, la concentration initiale en cation du plomb est de 0.939 mmol/L pour une dose de l'adsorbant de 1g/100 ml, à différents temps et a la température ambiante.

La Figure III.29 montre les cinétiques d'adsorption des ions  $Pb^{2+}$  sur les deux matériaux étudiés. D'après les résultats nous constatons que le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre varie en fonction de la nature de matériaux.

Dans le cas de la diatomite les résultats montrent que l'adsorption est très rapide et l'équilibre est atteint à partir d'environ 60 min. Les résultats obtenus dans le cas de la scorie indiquent que l'adsorption est rapide dans la première période de 10 jusqu'à 60 min. A partir de 60 min l'adsorption devient assez lente jusqu'à l'équilibre obtenu à partir de 120 min avec une capacité d'adsorption maximale de 0.08 mmol/g.

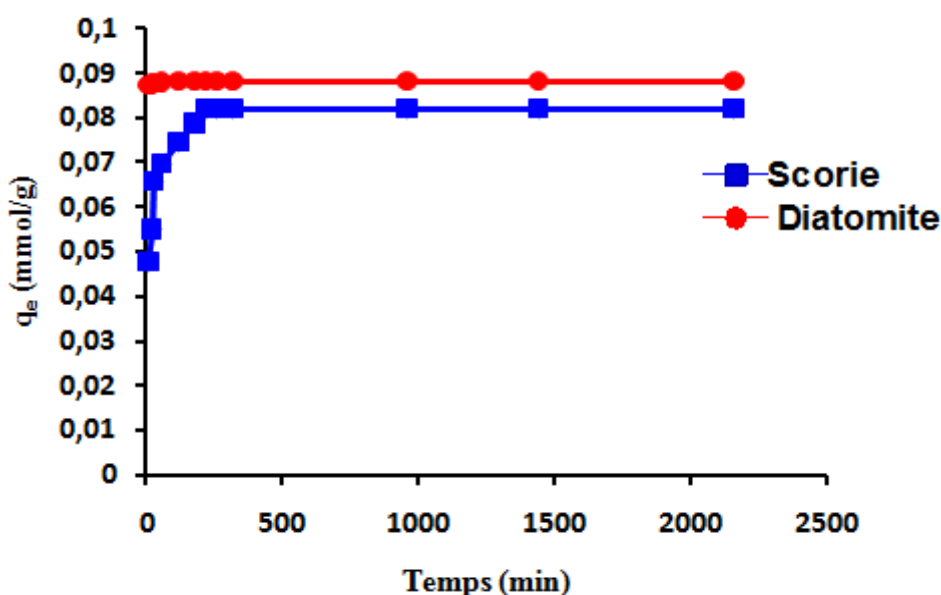
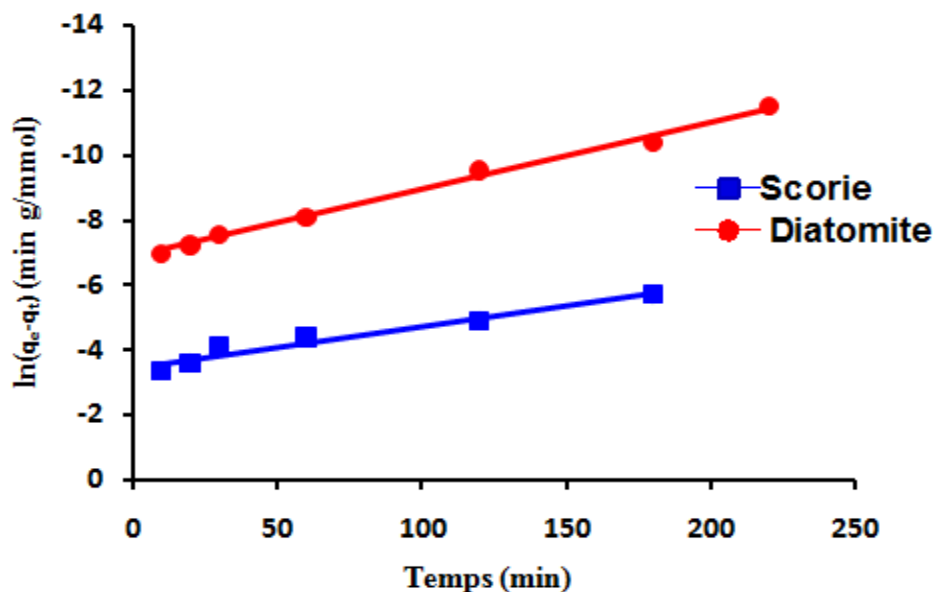


Figure III.29. Cinétique d'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie

Pour déterminer les constantes des vitesses d'adsorption des ions du plomb, les données cinétiques sont analysées en utilisant deux modèles cinétiques à savoir le modèle du pseudo premier ordre et de pseudo deuxième ordre. Nous avons utilisé les lois cinétiques du pseudo premier ordre, pseudo-second ordre pour déterminer les constantes de vitesse d'adsorption et élucider le mécanisme d'adsorption.

Les paramètres cinétiques déterminés graphiquement à partir des lois appliquées sont rassemblés dans le Tableau III.9. D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le modèle du pseudo premier ordre n'est plus adéquat pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption du plomb sur les différents adsorbants car les coefficients de corrélation  $R^2$  sont relativement faible comparativement a ceux trouvés dans le ces du model pseudo-second ordre. D'après les valeurs de  $q_1$  données dans le Tableau III.9, on voie que les données expérimentales dévient clairement des données théoriques du modèle. on peut conclure que la cinétique ne répond pas au modèle Lagergren.



**Figure III.30. Courbes illustrant le modèle cinétique du premier ordre pour l'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie**

D'après les résultats obtenus indiqués sur la Figure III.31 et le Tableau III.9, nous remarquons que le modèle de pseudo-second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption des ions du plomb par la diatomite et la scorie et qui représente un coefficient de corrélation ( $R^2 = 1$ ). De même et d'après les valeurs de  $q_e$  montrées sur le Tableau III.9, on remarque que les valeurs calculées par le modèle de pseudo second ordre est très proche à celle déterminée expérimentalement, ce qui justifie encore que les cinétiques d'adsorption des ions du plomb par la diatomite et la scorie sont de pseudo second ordre. Le modèle pseudo-second ordre est basé sur la capacité d'adsorption sur le matériau considéré et est en accord avec une chimisorption (**Ho et McKay, 1998**).

Les valeurs des constantes de vitesse d'adsorption ( $k_2$ ), les valeurs des vitesses initiales ( $h_2$ ), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) sont groupées dans le Tableau III.9.

Les valeurs des constantes de vitesses d'adsorption  $k_2$  (3,15 pour la diatomite et 1.92 pour la scorie) et la vitesse initiale d'adsorption (0.024 pour la diatomite et 0.012 pour la scorie) des ions du plomb sur les deux adsorbants reflètent bien le temps mis dans chaque cas pour atteindre l'équilibre.

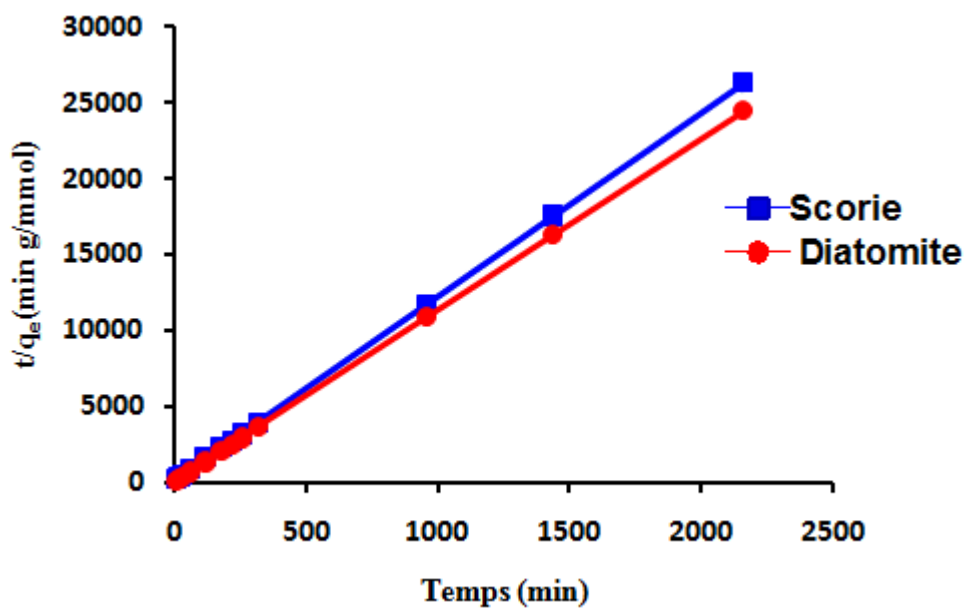


Figure III.31. Courbes illustrant le modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie

Tableau III.9. Constantes et coefficients des modèles de cinétiques de l'adsorption du plomb

	Adsorbant	
	Diatomite	Scorie
<b>Cinétique du pseudo premier ordre</b>		
$q_1$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.001	0.1
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.02	0.128
$h_1$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	4.55	0.025
$R^2$	0.988	0.95
<b>Cinétique du pseudo deuxième ordre</b>		
$q_2$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.088	0.08
$k_2$ (gmmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	-2.83	1.92
$h_2$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	-0.021	0.012
$R^2$	1	1

### III.2.3.4. Isotherme d'adsorption de sorption du plomb

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la concentration sous laquelle elle a lieu ( $C_e$ ). Il s'agit de relations non cinétiques  $q_e = f(C_e)$ , que l'on nomme isothermes (Edeline, 1998).

La Figure III.32 représente les isothermes d'adsorption sur la diatomite et la scorie des ions du plomb en solution aqueuse obtenue expérimentalement.

L'isotherme d'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie présente une allure classique d'isotherme de type H dans la classification de Giles et al. (1960). La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation. La quantité maximale adsorbée  $q_{\max}$  est de  $0.097 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  pour la diatomite et la scorie. Ces matériaux présentent une particularité intéressante : ils sont efficaces dès les faibles concentrations.

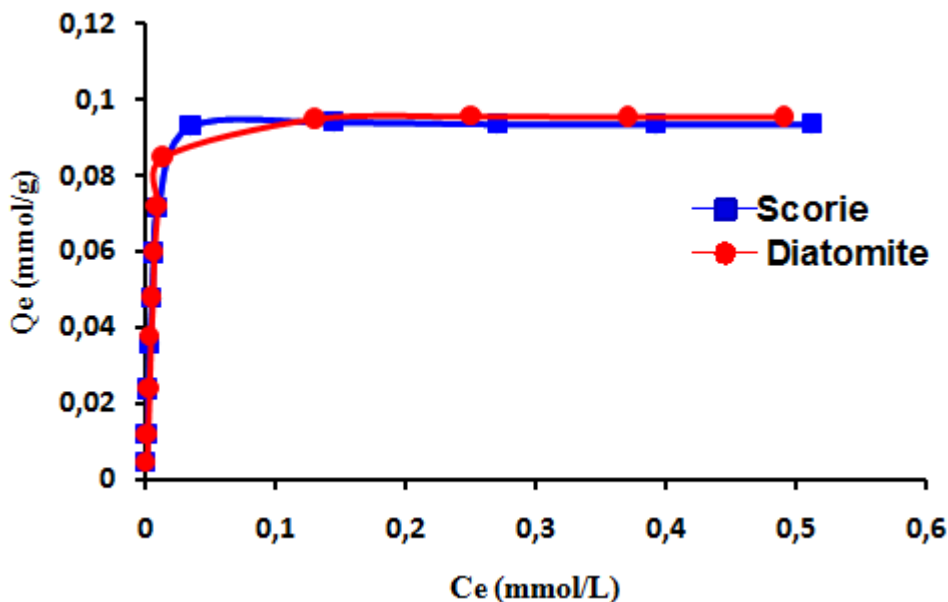


Figure III.32. Isotherme d'adsorption du cuivre sur la diatomite et la scorie

### III.2.3.5. Modélisation des équilibres isothermes de sorption

Deux modèles différents d'isotherme de sorption sont comparés pour les données expérimentales de l'élimination du plomb par les deux adsorbants étudiés à pH~ 5.5 et à une température ambiante. Les résultats de l'adsorption sont modélisés en s'appuyant sur les hypothèses de Langmuir et de Freundlich.

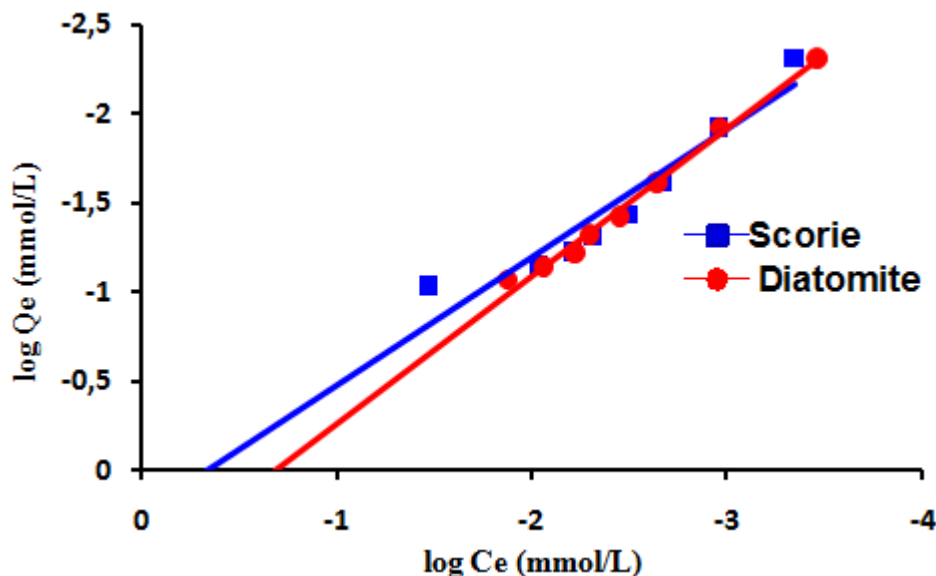
L'isotherme de Langmuir suppose la formation d'une monocouche de l'adsorbant au-dessus d'une surface homogène d'adsorbant où toutes les molécules ont la même énergie d'activation. Tandis que l'isotherme de Freundlich suppose que la surface est hétérogène avec une distribution non uniforme de la chaleur de l'adsorption au-dessus de la surface et où une adsorption multicouche peut être montrée.

Les résultats illustres sur la modélisation des résultats expérimentaux (Figure III.33 et le Tableau III.10) montrent une bonne concordance avec le modèle de Freundlich. En effet, les coefficients de corrélation trouvés sont élevés ( $R^2=0.99$  pour la diatomite et  $R^2= 0.97$  pour la scorie).

Les paramètres de Freundlich ( $K_F$  et  $n$ ) indiquent si la nature de l'adsorption est favorable ou non favorables. Les valeurs de  $n$  inférieures à l'unité indiquent un mécanisme d'adsorption favorable et la formation des relations relativement plus fortes entre les adsorbants (Nagernaik et al., 2002). Les valeurs  $n$  comprise entre 1 et 10 signifie une bonne adsorption obtenus pour les ions  $Pb^{2+}$  et indiquent que l'intensité d'adsorption est favorable à haute gamme des concentrations étudiées (Arias et al., 2001; Tellan et Owalude, 2007).



Le résultat négatif de l'énergie libre obtenue dans le cas de la diatomite  $\Delta G = -19.97 \text{ kJ mol}^{-1}$  et dans le cas de la scorie  $\Delta G = -21.14 \text{ kJ mol}^{-1}$  indique la faisabilité du processus et la spontanéité de la nature d'adsorption.



**Figure III.33. Isothermes d'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie (Selon le modèle de Freundlich).**

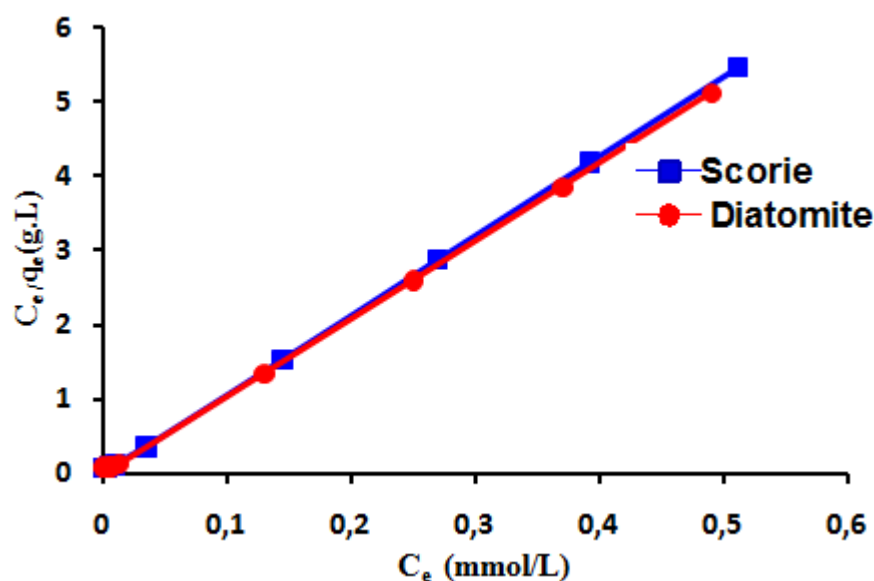
La Figure III.34 illustre l'isotherme de Langmuir pour les ions  $\text{Pb}^{2+}$ . Ces isothermes représentent le comportement du plomb dans les matériaux en fonction de l'augmentation de la concentration métallique en phase aqueuse après équilibre.

Les coefficients de corrélations du modèle de Langmuir ( $R^2 = 0.99$ ) pour la diatomite et la scorie) montrent que le modèle de Langmuir est le plus conforme aux données expérimentales d'équilibre pour les deux matériaux.

Le but de la détermination de la capacité maximale ( $q_{\text{max}}$ ), obtenue avec l'équation de Langmuir est d'identifier la capacité d'adsorption maximale de chaque matériaux de retenir le plomb. Les résultats de la capacité maximale d'adsorption du plomb expérimentale obtenus sont proches aux résultats de la capacité maximale

d'adsorption calculée ce qui signifie que le modèle de Langmuir est adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie avec  $q_{\max} = 0.095$  mmol /g pour la diatomite et  $q_{\max} = 0.12$  mmol/g pour la scorie ces résultats coïncident avec les valeurs théoriques obtenus.

Les valeurs de  $R_L$  obtenus sont comprises entre 0 et 1 ( $0.0016 < R_L < 0.046$  pour la diatomite et entre  $0.002 < R_L < 0.06$  pour la scorie), ce qui indique que le processus d'adsorption est favorable pour les deux matrices adsorbantes étudiées.



**Figure III.34. Isothermes d'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie (Selon le modèle de Langmuir).**

**Tableau III.10. Les constantes des isothermes d'adsorption du plomb sur la diatomite et la scorie.**

	Adsorbant	
	Diatomite	Scorie
<b>Modèle de Langmuir</b>		
$q$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.096	0.12
$b$ (L mmol <sup>-1</sup> )	2.02	166
$R^2$	0.990	0.997
<b>Modèle de Freundlich</b>		
$K_F$ (mmol g <sup>-1</sup> )	3.64	5.57
$n_1$ (gmmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1.21	1.09
$R^2$	0.990	0.979

Le Tableau III.11 représente les capacités d'adsorption du plomb sur quelques adsorbants.

**Tableau III.11. Capacité d'adsorption du plomb sur quelques adsorbants**

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mmol/g)	Références
Argile naturelle	0.54	Sanchez et al. (1999)
Montmorillonite	0.198	Susmita et Krishna (2008)
kaolinite	0.064	Susmita et Krishna (2008)
illite	0.04	Chantawong (2001)
Bentonite	0.24	Bourliva (2015)
Sépiolite	0.87	Bektaş et al. (2004)
Diatomite	0.23	Majeda (2004)
Mn-diatomite	0.93	Majeda (2004)
Zéolite	0.581	<i>Berber-Mendoza (2006)</i>
Clinoptilolite naturelle	0.42	Shawabkeh et al. (2004)
zéolite des cendres	2.13	Wei et Ying (2006)
volantes		
méta-kaolin	0.71	Cheng et al. (2012)

## II.2.4.Cadmium

### III.2.4.1.Isotherme d'adsorption en fonction du pH

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant.

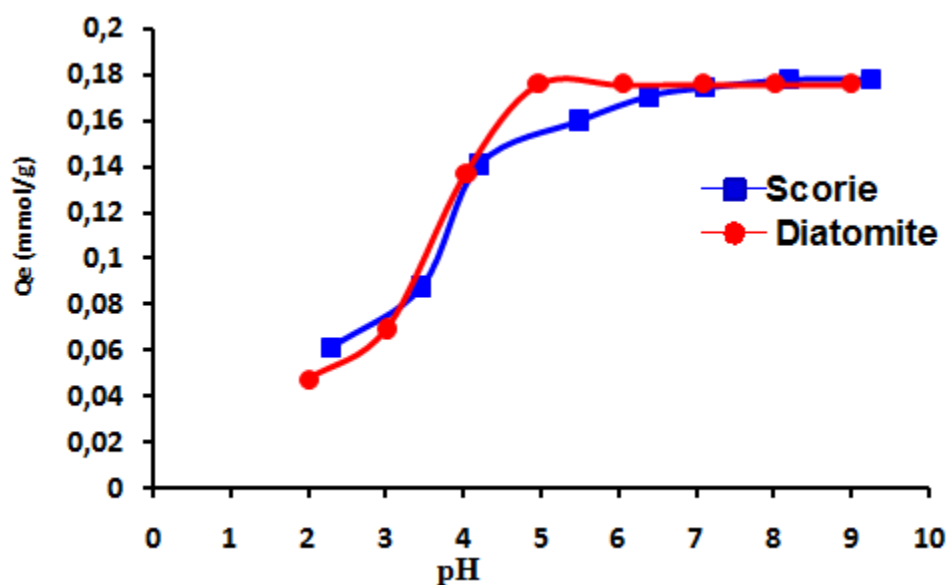
Au vu des résultats des courbes de l'effet de pH sur la capacité de rétention (Figure III.35), il y'a lieu de penser que le pH peut représenter un paramètre fondamental dans le déroulement de la réaction de fixation du cadmium sur la diatomite et la scorie. Afin de mettre en évidence cet aspect de l'étude, nous avons réalisé des essais d'adsorption du cadmium (0.0886 mmol/L) en présence d'une dose de diatomite ou de scorie à 1g/ 100 ml. Le pH est ajusté dans une gamme de 2 à 9. Les résultats obtenus mettent en évidence que l'adsorption est améliorée chaque fois que le pH croît. Les meilleurs rendements sont obtenus à partir d'un pH égal à 6 dans le cas de l'utilisation de la scorie comme adsorbant et à partir d'un pH égal à 5 dans le cas des essais d'adsorption par la diatomite.

L'évolution du cadmium résiduel au cours de nos essais peut être interprétée ainsi : A faible pH (inférieur à 6) il y'a compétition entre les ions  $H^+$  en solution et les ions  $Cd^{2+}$ . Ce sont les  $H^+$  qui sont préférentiellement fixés. Il y'aurait également selon **Cousin (1980)** une compétition entre les ions  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  relargués par les matériaux en solution acide

A pH élevé (supérieur à 6), nous constatons une augmentation de la capacité d'adsorption du cadmium qui peut être due à l'accroissement du nombre de sites tels que les hydroxydes des minéraux des matériaux (**Serpaud et al., 1994**). D'après **Cousin (1980)**, les groupements hydroxyles de l'eau pourraient également s'attacher

aux atomes de silicium des tétraèdres incomplets. Ces groupements pourront d'autant plus s'ioniser que le pH augmente, ceci aura pour conséquence d'accroître le nombre de charges négatives.

Tesseir et al.(1990) et Abollino et al.(2003) indiquent par contre que l'élévation du pH favorise la précipitation d'oxydes, d'hydroxydes ou d'hydroxycarbonates et par conséquent l'adsorption du métal sur ces phases en suspension.



**Figure III.35. Effet du pH sur l'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie**

Les résultats des variations du pH final de la solution en fonction du pH initial mentionnés sur la figure III.36 sont importants, car ils confirment les résultats et les interprétations des variations des pH final en fonction du pH initial des autres métaux. Nous constatons une stabilité du pH final à des valeurs proche a celle du pH de charge nulle des matériaux étudiés ce qui favorise par la suite une adsorption presque totale des cations métalliques étudiés.

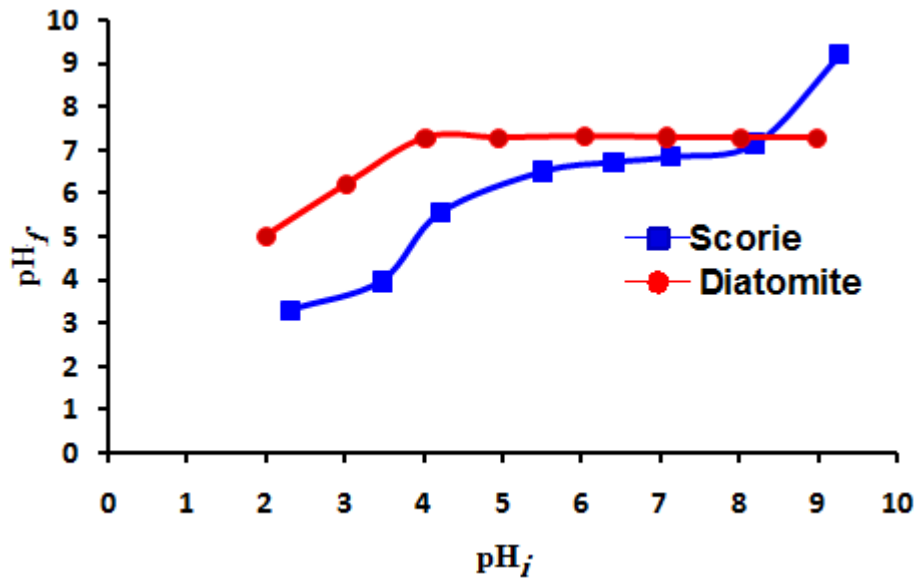


Figure III.36. Variation du pH final de la solution en fonction du pH initial

#### III.2.4.2. Effet de la taille des particules de l'adsorbant

D'après les résultats illustrés dans la Figure III.37, nous constatons l'efficacité de l'adsorption est remarquablement dépendante de la granulométrie des deux adsorbants. Le taux d'élimination des cations du cadmium est élevé quand la taille des particules est petite et il atteint un seuil de 100%, et la capacité d'adsorption diminue par l'augmentation de la taille des particules jusqu'à 80% pour une taille de 1000 $\mu$ m en raison de la diminution de la surface spécifique.

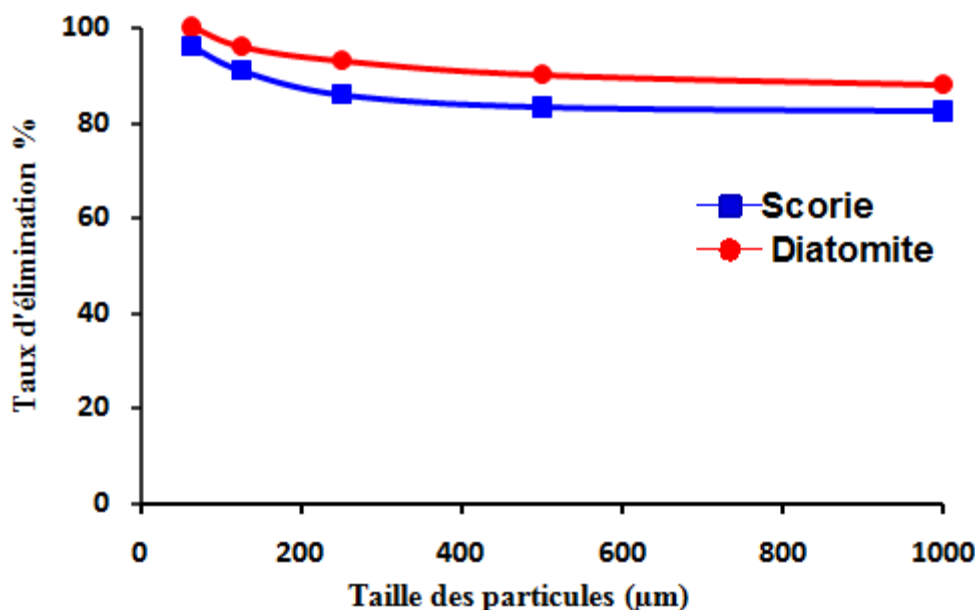


Figure III.37. Effet de la taille des particules de l'adsorbant sur le taux d'élimination du cadmium

#### III.2.4.3. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du cadmium

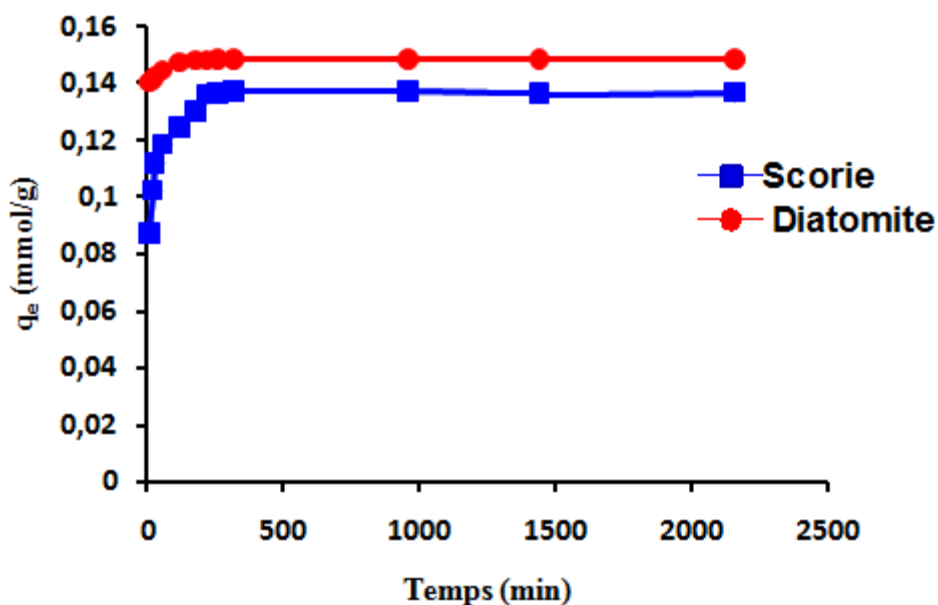
Clairement, puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide à la phase solide, le temps de contact entre les deux phases a un effet important sur le taux de ce transfert de matière.

L'étude expérimentale menée en mode "batch" a permis de suivre les variations ayant lieu dans la phase liquide. La Figure III.38 montre, pour chaque matériau, la cinétique d'adsorption exprimée comme étant la variation avec le temps de la quantité de cation du cadmium adsorbée par gramme de support.

D'après la Figure III.38, la cinétique d'élimination du cadmium par la diatomite et la scorie présente une allure caractérisée par une zone d'élimination très rapide située dans les premières 60 minutes, indiquant que les cations métalliques occupent progressivement les sites d'adsorption à la surface du matériau (Cestari et al., 2004).



Pour les deux matériaux la diatomite et la scorie une stabilisation des résultats est observée au-delà de 180 minutes; les quantités adsorbées tendent à se stabiliser pour atteindre un plateau entre 240 et 2160 minutes. Le temps que nous estimions nécessaire pour atteindre une stabilité des résultats est de 220 minutes avec quantités adsorbées maximum de 0.157 mmol/g pour la diatomite et de 0.148 mmol/g pour la scorie. Des temps plus élevés n'ont montré aucun effet notable (résultats non présentés). Les mêmes observations ont été rapportées par **Chen et al. (2009)** dans le cas de systèmes binaires et ternaires (Hg-Pb-Cd).

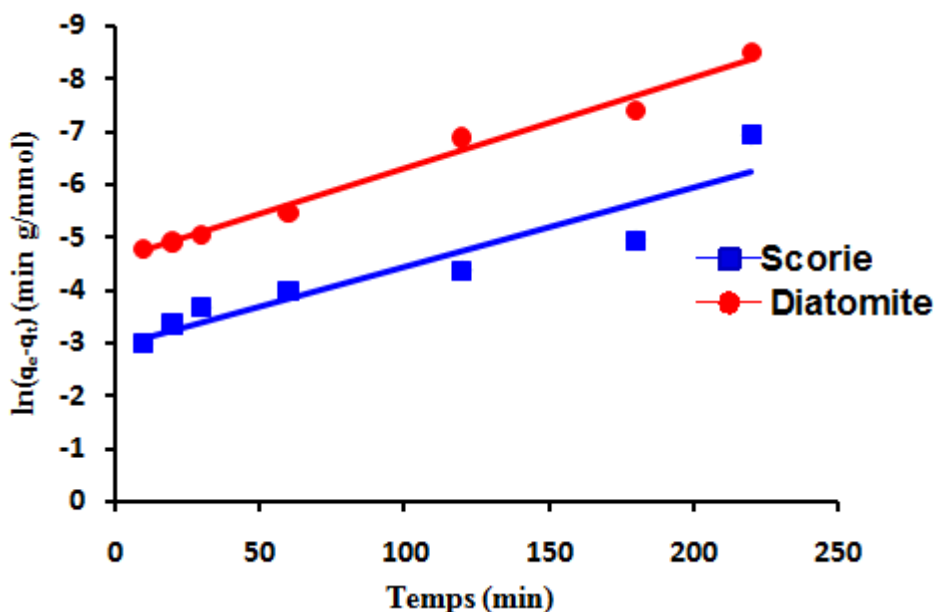


**Figure III.38. Cinétique d'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie**

Les résultats expérimentaux des cinétiques de sorption des cations du cadmium par la diatomite et la scorie pour différentes concentrations initiales sont modélisés par l'équation de Lagergren (pseudo-premier ordre).

La modélisation des cinétiques de sorption du cadmium par la diatomite et la scorie à l'aide du modèle de pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales est présentée sur la Figures III.39. Les paramètres du modèle de pseudo-

premier ordre et les coefficients de détermination obtenus sont rassemblés dans le Tableau III.12. Les coefficients de détermination  $R^2$  sont de 0.98 pour la diatomite et 0.88 pour la scorie, et les valeurs de la capacité de sorption à l'équilibre déterminées théoriquement sont inférieures aux valeurs expérimentales, ce qui montre que le modèle de Lagergren n'est pas applicable pour la description de la sorption cadmium par les deux adsorbants.

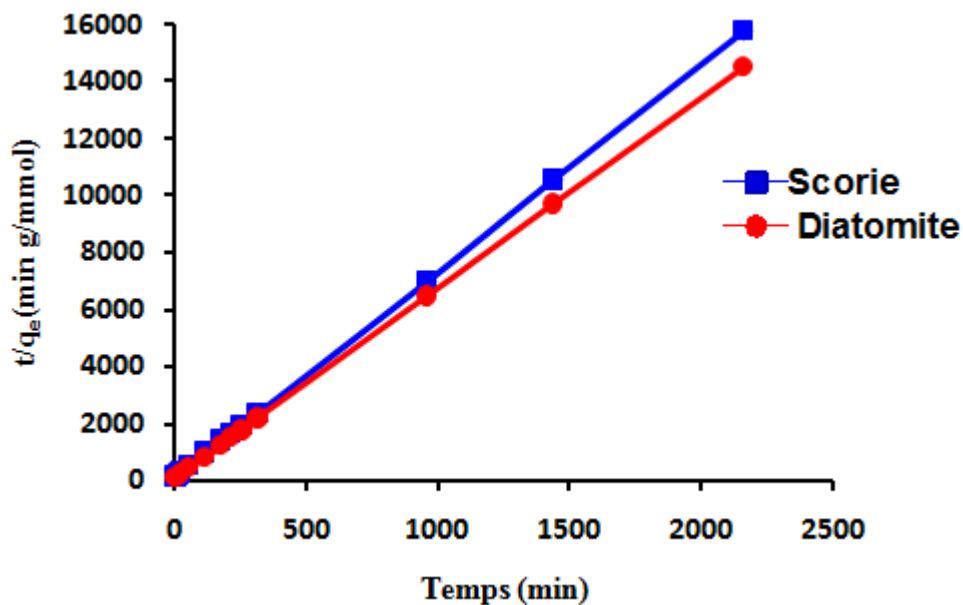


**Figure III.39. Courbes illustrant le modèle cinétique du premier ordre pour l'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie**

L'évolution du modèle de Blanchard (l'équation linéaire du pseudo – second ordre) pour la sorption des cations du cadmium par la diatomite et la scorie est présentée sur la Figure III.40. Les paramètres obtenus à l'aide du modèle et les coefficients de détermination sont regroupés dans le Tableau III.12.

Les coefficients de détermination sont bons ( $R^2 = 0.999$  pour la diatomite et  $R^2 = 1$  pour la scorie), ce qui montrant que la linéarisation est de bonne qualité, et les valeurs théoriques la de capacité de sorption à l'équilibre  $q_e$  obtenus à partir de cette

équation sont proches de celles expérimentales ce qui nous permet de suggérer que l'adsorption du cadmium sur les différents adsorbant est mieux représentée par le processus cinétique du pseudo – second ordre.



**Figure III.40. Courbes illustrant le modèle cinétique du second ordre pour l'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie**

**Tableau III.12. Constantes et coefficients des modèles de cinétiques l'adsorption du cadmium**

	Adsorbant	
	Diatomite	Scorie
<b>Cinétique du pseudo premier ordre</b>		
$q_1$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.01	0.052
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0.017	0.014
$h_1$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	2.29	0.0007
$R^2$	0.98	0.88
<b>Cinétique du pseudo deuxième ordre</b>		
$q_2$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.148	0.14
$k_2$ (gmmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	8.62	1.22
$h_2$ (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	0.188	0.023
$R^2$	0.999	1

#### III.2.4.4. Isotherme d'adsorption de sorption du cadmium

Pour apprécier l'élimination du cadmium par les supports adsorbants (diatomite et scorie), l'approche la plus exploitée est l'établissement d'une isotherme d'adsorption. Elle consiste à représenter la variation de la quantité éliminée du sorbat (Cd<sup>2+</sup>) par unité de masse du sorbant, en fonction de la concentration résiduelle du sorbat en solution. Comme le montre la Figure III.41, l'isotherme d'adsorption du cadmium sur la diatomite présente une allure d'isotherme de type H tandis que l'isotherme

d'adsorption du cadmium sur la scorie est de type L selon la classification de Giles (Giles et al., 1974).

Du graphe de ces isothermes, la capacité maximale d'adsorption du cadmium est de l'ordre de 0.177 mmol/g pour la diatomite et 0.14 pour la scorie. La valeur de  $R_L$  est comprise entre 0 et 1 ( $0.0035 < R_L < 0.097$  dans le cas de la diatomite et entre  $0.026 < R_L < 0.44$  dans le cas de la scorie) cela indique que l'adsorption est favorable (Limousin, 2007, Gimbert, 2008).

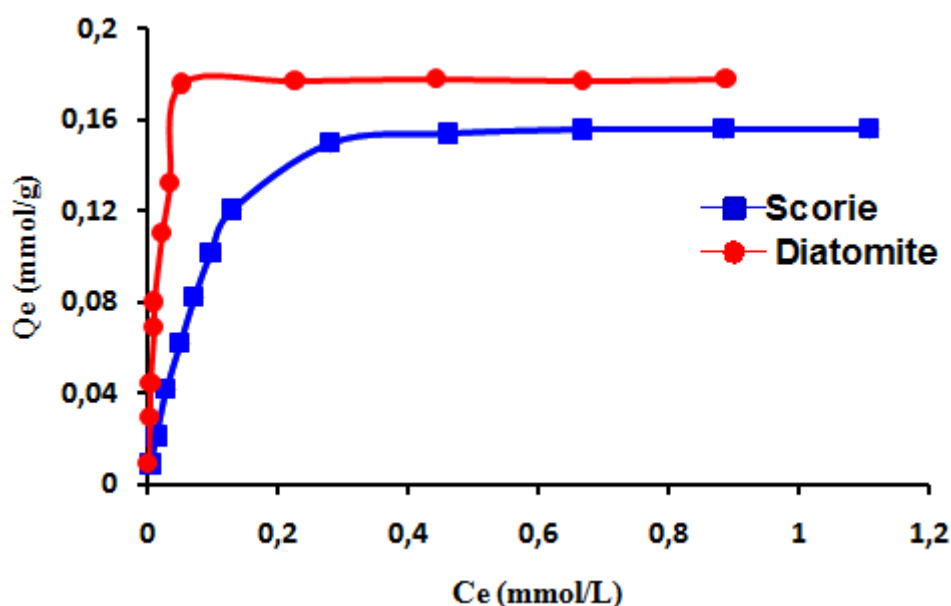


Figure III.41. Isotherme d'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie

#### III.2.4.5. Modélisation des équilibres isothermes de sorption

L'isotherme de Langmuir est l'une des isothermes les plus utilisées parce qu'elle est simple et elle a la capacité de représenter les résultats expérimentaux à l'échelle des gammes de concentrations (Altın et al., 1998). L'isotherme de Langmuir s'applique à l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes en négligeant les interactions entre les molécules adsorbées

Le tracé de la variation de  $(c_e)$  en fonction de  $(c_e/q_e)$  est une droite avec un coefficient de corrélation de  $R^2= 0.99$  (Figure III.42) dont la pente et l'ordonnée, à l'origine, sont utilisées pour calculer les paramètres du modèle de Langmuir. La capacité maximale d'adsorption ( $q_{\max}$ ) est égale à 0.18 mmol/g et l'énergie d'adsorption est égale à 104.8 l/mmol pour la diatomite et de 13.97 l/mmol pour la scorie. Les résultats de la capacité maximale d'adsorption expérimentale obtenus sont proches aux résultats de la capacité maximale d'adsorption calculée ce qui signifie que le modèle de Langmuir est adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie.

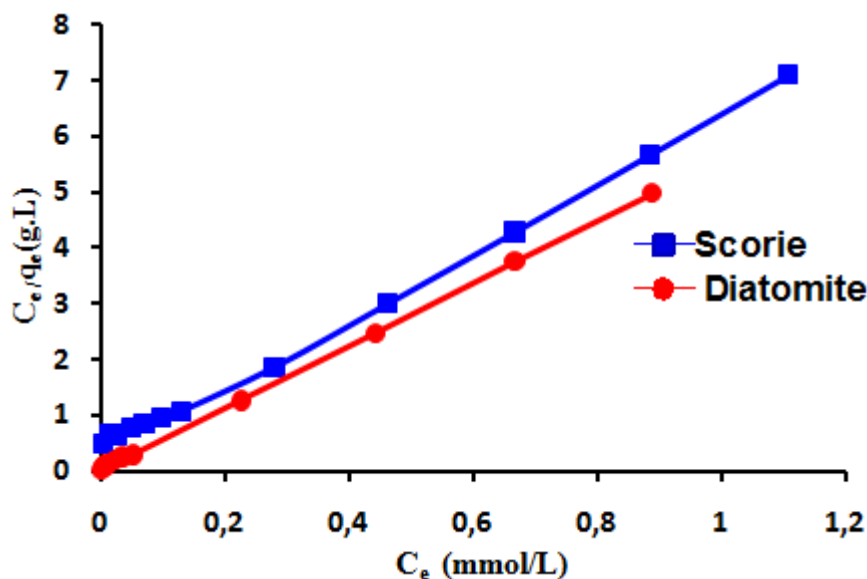


Figure III.42. Isothermes d'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie (Selon le modèle de Langmuir).

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

Les résultats de l'essai de modélisation des isothermes d'adsorption du cadmium par la diatomite et la scorie, selon le modèle de Freundlich, sont représentés sur la Figure III.43. D'après les coefficients de corrélation  $R^2$  présentés sur le Tableau III.13 nous déduisons que le modèle de Freundlich est adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption du cadmium sur la diatomite ( $R^2= 0.99$ ) et la scorie ( $R^2=1$ ) dans tout le domaine des concentrations étudiées.

Les valeurs calculées de  $K_F$  du cadmium sont 1.004 et 0.64 mmol g<sup>-1</sup>, et leurs valeurs de  $n$  sont 1.74 et 1.26 gmmol<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> pour la diatomite et la scorie respectivement. Les valeurs de  $n$  obtenu sont comprise entre 1 and 10 ce qui signifie une bonne adsorption (**Ahalya et al., 2005**). D'après nos résultats les valeurs de  $1/n$  sont  $0 < 1/n < 1$  montrent que le processus d'adsorption est adéquat à des faibles concentrations à l'équilibre (**Erdem et al.,2004**). Elles montrent également la nature hétérogène de la surface de l'adsorbant sans aucune interaction entre les atomes adsorbée (**Milonjic et al.,2007**).

La variation d'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ) pour le processus d'adsorption du cadmium était trouvée dans le cas de la diatomite  $\Delta G= -16.83$  kJ mol<sup>-1</sup> et dans le cas de la scorie  $\Delta G=-15.78$  kJ mol<sup>-1</sup> qui indique la nature spontanée du processus d'adsorption.

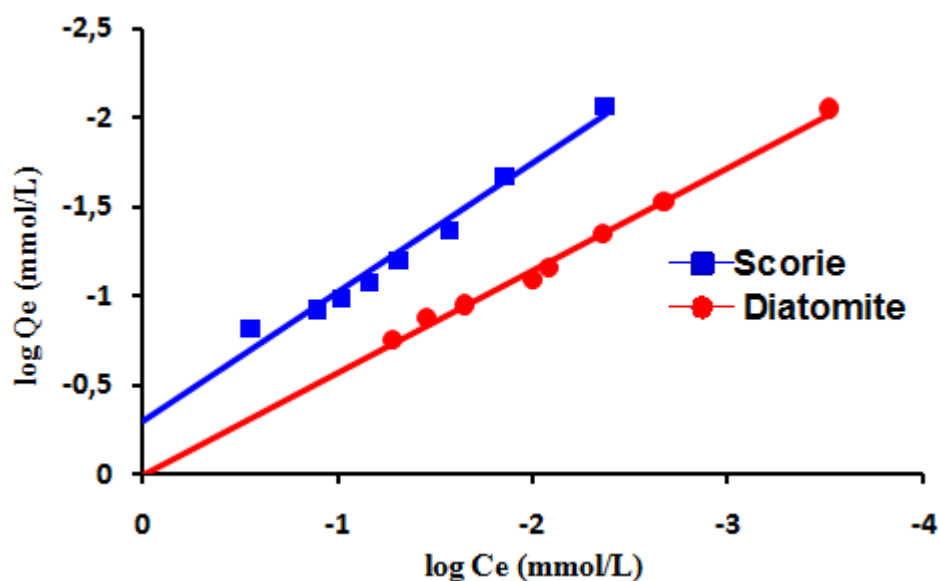


Figure III.43. Isothermes d'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie  
(Selon le modèle de Freundlich).

Tableau III.13. Les constantes des isothermes d'adsorption du cadmium sur la diatomite et la scorie.

	Adsorbant	
	Diatomite	Scorie
<b>Modèle de Langmuir</b>		
$Q$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0.180	0.17
$b$ (L mmol <sup>-1</sup> )	3.41	13.97
$R^2$	0.999	0.997
<b>Modèle de Freundlich</b>		
$K_F$ (mmol g <sup>-1</sup> )	1.004	0.65
$n_1$ (gmmol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	1.740	1.26
$R^2$	0.993	1



Les résultats obtenus montrent également une plus forte capacité de rétention cuivre et de plomb sur la scorie par rapport au zinc et cadmium. Cela peut s'expliquer par des mécanismes de fixation plus spécifique dus au pouvoir complexant de cuivre et de plomb. Ces résultats ont été également observés par d'autres chercheurs et dans le cas d'autres adsorbants (**Godfrin et Bladel, 1990** ).

Le Tableau III.14 représente les capacités d'adsorption du cadmium sur quelques adsorbants.

**Tableau III.14. Capacité d'adsorption du cadmium sur quelques adsorbants**

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mmol/g)	Références
Argile naturelle	0.147	Sanchez et al. (1999)
Montmorillonite	0.27	Susmita et Krishna (2008)
kaolinite	0.10	Susmita et Krishna (2008)
Illite	0.46	Ghorbel (2010)
Bentonite	0.27	Bourliva (2015)
Sépiolite	0.073	GarciaSanchez (1999)
Diatomite	0.143	Majeda (2004)
Mn-diatomite	0.24	Majeda (2004)
Zéolite	0.259	<i>Berber-Mendoza (2006)</i>
Clinoptilolite naturelle	0.03	Myroslav et al. (2006)
Meta-kaolin	0.6	Cheng et al. (2012)

### **Conclusion générale**

L'objectif principal de cette thèse est l'étude de la possibilité de l'utilisation d'une diatomite et une scorie volcanique Algériennes pour le traitement des effluents contenant des polluants métalliques, dans le cadre d'une démarche relative à la recherche de procédés potentiellement applicables au traitement des eaux. La diatomite et la scorie utilisées constituent deux matériaux largement disponibles en Algérie. Cette opportunité a aussi été une tentative de comprendre le mode de fixation des métaux lourds par ces matériaux en solution aqueuse. Le modèle de sorption des ions, l'ordre de sa vitesse de sorption, les paramètres agissant sur cette sorption ainsi que le mécanisme réactionnel ont été déterminés expérimentalement.

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle du laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de ces deux matériaux dans le domaine de traitement des eaux métallifères.

Ces deux substrats ont été préalablement caractérisés au moyen de techniques physico-chimiques et spectroscopiques afin d'obtenir des informations concernant leur composition et leur structure. En effet nous avons considéré : l'analyse élémentaire, la mesure de la surface spécifique, l'infrarouge, la CEC ainsi que la diffraction des rayons X. Il en ressort que la diatomite et la scorie ont une structure amorphe, L'analyse IRTF a montré que les deux adsorbants présentent des bandes qui reflètent la présence des liaisons Si-O-Si ou Si-O-Al, ce qui est confirmé par les résultats de la composition chimique qui montrent que les constituants prédominants de la diatomite et la scorie sont la silice et l'aluminium.

La surface spécifique de la diatomite et de la scorie est de 21 et 8 m<sup>2</sup>/g respectivement.

L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié dans des solutions synthétiques d'eau distillée en utilisant une technique d'adsorption en batch. Les métaux étudiés sont le cuivre, le zinc, le plomb et le cadmium.

Les résultats montrent que le processus d'adsorption dépend fortement des conditions expérimentales : pH de la solution, de la concentration initiale en cation métalliques, le temps de contact, et la taille des particules de l'adsorbant.

Nous avons également observé, comme cela était prévisible, que l'adsorption des cations métalliques est fortement dépendante du pH. De plus, il est également intéressant de remarquer que le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination est situé dans l'intervalle 5 et 6.

Nous avons démontré que la quantité adsorbée en cations métalliques augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et que la taille des particules de l'adsorbant affecte la capacité d'adsorption et l'efficacité de l'adsorbant dépend de leur surface spécifique, qui est inversement proportionnelle à leur diamètre.

L'étude cinétique de l'adsorption des métaux sur les matériaux étudiés montre que le processus d'adsorption est très rapide où l'équilibre est atteint au bout de 60 à 120 minutes. L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet on a appliqué deux modèles cinétiques, le modèle de cinétique du Lagergren (pseudo-premier ordre) et le modèle du Blanchard (pseudo-second ordre). Par comparaison des coefficients de régression des courbes on peut donc dire que la cinétique de la réaction d'adsorption des quatre métaux sur les deux matrices adsorbantes étudiées est réellement conforme à une cinétique du second ordre.

Les résultats obtenus ont montrés que les isothermes obtenues ont une allure du type H qui signifie la prédominance des interactions ioniques fortes entre l'adsorbant

et l'adsorbat. Les isothermes d'adsorption des cations métalliques sur la diatomite et la scorie sont décrites de manière satisfaisante par les modèles de Freundlich et de Langmuir, les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent la faisabilité du processus et la spontanéité de la nature d'adsorption. Les capacités d'adsorption maximales, déterminées à partir de l'isotherme de Langmuir concernant la diatomite sont ( $\text{Cu}^{2+}$ : 0.319 >  $\text{Zn}^{2+}$ : 0.311 >  $\text{Cd}^{2+}$ : 0.18 >  $\text{Pb}^{2+}$ : 0.094  $\text{mmol.g}^{-1}$ ) pour la scorie sont ( $\text{Zn}^{2+}$ : 0.320 >  $\text{Cu}^{2+}$ : 0.312 >  $\text{Pb}^{2+}$ : 0.17 >  $\text{Cd}^{2+}$ : 0.12  $\text{mmol.g}^{-1}$ ).

Il est important de signaler à la fin de cette étude que l'exploitation de ce genre de matériaux est très intéressante du point de vue économique et applicables au traitement des effluents industriels métallifères et/ou même à la potabilisation des eaux.

Les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail et ouvre certains nombre de perspectives pour une éventuelle amélioration et continuation du travail qui porte sur la nécessité de :

- ❖ réaliser des études de caractérisation et d'application afin d'enrichir la base des données des matériaux Algériens.
- ❖ Etudier la sorption d'autres cations métalliques ainsi que d'autres polluants organiques tels que les pesticides, les phenols et les colorants...
- ❖ Etudier d'autres paramètres qui peuvent avoir une influence sur la capacité d'adsorption de ces deux matériaux.
- ❖ Etudier la possibilité de réaliser des traitements chimiques et ou thermique pour voir la possibilité d'améliorer la capacité d'adsorption de ces deux matériaux.
- ❖ Etudier les différents interactions entre les paramètres d'adsorption pour avoir certainement de meilleurs résultats.

- ❖ Etudier la mise en forme pratique de ces matériaux dans le domaine de traitement des eaux.
- ❖ Il serait intéressant, la mise en valeur de ces deux matériaux dans d'autres applications industrielles (agroalimentaires, cosmétique, pharmaceutique, traitement des eaux, boue de forage) tenant compte des exigences spécifiques de chaque domaine d'application.
- ❖ Pour des raisons écologiques, il est intéressant de réaliser une étude en collaboration avec les spécialistes en génie civil pour voir la possibilité de l'utilisation de la scorie et la diatomite usées comme adjuvant dans la fabrication des ciments.

**Références bibliographiques**

**Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E. (2003).**

Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Wat.Res.*, 37, 1619-1627.

**Abrantes F., Lopes C., Mix A. and Pisiás N. (2007).**

Diatoms in Southeast Pacific surface sediments reflect environmental properties. *Quaternary Sci. Rev.*, 26: 155-169.

**Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE (2001).**

Indicateurs environnementaux pour l'agriculture, volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse.

**Agrawal A. and Sahu K.K. (2006).**

Kinetic and Isotherm Studies of Cadmium Adsorption on Manganese Nodule Residue', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 137, N°2, pp. 915 – 924,

**Ahalya N., Kanamadi R. D. and Ramachandra T. V. (2005).**

Biosorption of chromium(VI) from aqueous solutions by the husk of Bengal gram (*Cicer arietinum*). *Electron. J. Biotechnol.* 8, 258–264.

**Ahangaran F., Hassanzadeh A. and Nouri S. (2013).**

Surface modification of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  microsphere by silane coupling agent. *International Nano Letters* 2013, 3 :23.

**Ahmad A.L., Oi B.S. (2010).**

A study on acid reclamation and copper recovery using low pressure nanofiltration membrane, *Chem. Eng. J.*, 56, 257–263.

**Ahmad R. (2005).**

Sawdust: Cost Effective Scavenger for the Removal of Chromium(III) Ions from Aqueous Solutions', *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 163, N°1-4, pp. 169 – 183.

- Aït Houssa A., Nouga El., Oualili H., Chtaibet Y. et Chaddad A. (2005).** Fertigation de la tomate hors sol dans la zone de douiet au maroc. Revue H.T.E. N° 131 - Mars / Juin 2005.
- Akolekar D., Chaffee A., Howe, R. (1997).** The transformation of kaolin to low-silica X zeolite. *Zeolites*. Vol. 19, No. 5: 359-365.
- Al-Degs Y., Khraisheh M. A. M. et Tutunji M. F. (2001).** Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. *Water Res.* 35, 3724–3728.
- Allen S.J., Koumanova B. (2005).** Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 40 (3), 175–192.
- Allen S.J., McKay G., Khandar K. Y. H. (1989).** Equilibrium adsorption for basic dyes into lignite. *J.Chemical Technology and Biotechnol.*, Vol 45. pp 291-302.
- Altın O., Ozbelge H.O. and Dogu T. (1998).** Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal – clay mineral interactions. *Journal of Colloid and Interface Science* 198, 130– 140.
- Alyüz B. et Veli S. (2009).** Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *J. Hazard. Mater.*, 167, 482–488.
- Anbalagan K. et Juliet J.C. (2004).** Adsorption of Cr (VI) ion into activated alumina dust, adsorption isotherms and kinetics. *India. J. Chim.*, 43A(1), 45-50.
- Arias C.A., Bubba Del M., Brix H. (2001).** Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds. *Water Res.* 35, 1159–1168.
- Arik H. (2003).** Synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by the carbo-thermal reduction and nitridation of diatomite. *J. Eur. Ceramic Soc.*, 23: 2005-2014.

- Arrigo I., Catalfamo P., Cavallari L., Di Pasquale S. (2007).** Use of zeolitized pumice waste as a water softening agent, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 513–517.
- Arris S. (2008).** Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales. Thèse de doctorat, Faculté des sciences de l'ingénieur département de chimie industrielle, Université de Constantine.
- Aruntas H.Y., Albayrak M. and Tokyay H.A. (1998).** Investigation of diatomite properties from Ankara-Kizilcahamam and Cankiri-Cerkes regions. *Turk. J. Eng. Environ. Sci.*, 22: 337-343.
- Atkins P.W. (1986).** *Physical Chemistry*, 3<sup>rd</sup> edition, Oxford University Press, Oxford, 777-782.
- Babu B.V. et Gupta S. (2008).** Adsorption of Cr (VI) using activated neem leaves: Kinetic studies. *Adsorption*, 14, 85-92.
- Bachrach E. (1935).** Le bleuissement des diatomees et le verdissement des huitres, *Office scient. & tech. Des peches maritimes*, T. VIII, V1, pp. 112.
- Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M., et Adrian, D. D. (1999).** A Review of potentially low-cost sorbent for heavy metals. *Water Res.* 33 : 2469-2479.
- Barbier O., Jacquillet G., Tauc M., Cougnon M., Poujeol P. (2005).** Effect of heavy metals on, and handling by, the kidney. *Nephron Physiol* 99: p105-110.
- Barka N., Ouzaouit K., Abdennouri M., Makhfouk M. J. (2013).** *Chem. Eng.* 44 (2013) 52–60



- Bektaş N. , Akman B.A., Kara S. (2004).** Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite. *Journal of Hazardous Materials* Volume 112, Issues 1–2, , P 115–122
- Belkhouche N. (2006).** Extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée des métaux lourds des extractants organophosphores synthétisés sous irradiation micro-ondes Etude de l'effet synergique. Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- Berne F., Cordonnier J. (1990).** *Industrial water treatment*, Edition Technip Paris.
- Bhaskar J.S., Parthasarathy G. and Sarmah N.C (2009).** Spectroscopic Characterization of Olivine [(Fe, Mg)<sub>2</sub> SiO<sub>4</sub>] in Mahadevpur H4/5 ordinary chondrite. *Journal of American Science* 2009; 5(4): 71-78.
- Bosinco S., Roussy J, Guibal E., et Lecloirec P. (1996).** Interaction mechanisms between hexavalent chromium and cornocob. *Environ. Technol.* 17 : 55-62.
- Bouchenafa-Saib N., Gronge P., Verhasselt P., Addoun F., Dubois V. (2005).** Effect of oxidant treatment of date pits active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzène. *Applied catalysis A: General.* 286: 167-174.
- Boulinguez B., Bouzaza A., Merabet I., Wolbert D. (2008).** Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 200 (2008), 254–261.

- Bourliva Anna, Michailidis Kleopas, Sikalidis Constantine, Filippidis Anestis, Betsiou Maria (2015).** Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems. *Environmental Earth Sciences*. Volume 73, Issue 9, pp 5435-5444.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938).** Adsorption of gases in multi molecular layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309–319.
- Calvet R. (2003).** Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole.
- Carrier P., Legros R., Le Sidaner A., Morel A., Harry P., Moesch C., Sautereau D., Ly K.H., Loustaud-Ratti V. (2012).** Lead poisoning by fishing sinker ingestion *Rev Med Interne*: S0248-8663(12)00674-1.
- Cazenave A. and Nerem S. (2002).** Redistributing earth's mass. *Science*, 297 ,783–784.
- Chaignon V. (2001).** Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantescultivées. Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse : Ecole doctorale, Sciences de l'Environnement : Système Terre, Université d'Aix-Marseille.
- Chantawong V., Harvey N.W., Bashkin V.N. (2001).** Adsorption of lead nitrate on Thai kaolin and ball clay, *Asian J. Energy Environ.* 2 (1), 33–48.
- Charerntanyarak L. (1999).** Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, *Wat. Sci. Technol.*, 39, 135–138.

- Chauvel A. (1977).** Recherches sur la transformation des sols ferrallitiques dans la zone tropicale à saisons contrastées. Evolution et réorganisation des sols rouges de moyenne Casamance. Thèse, université de Strasbourg. ORSTOM, Paris. Coll. Trav. et DO., 62, 532 pp.
- Chen Q.Y., Luo Z., Hills C., Xue G., Tyrer M. (2009).** Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide, *Water Res.*, 43, 2605–2614
- Cheng T. W., Lee M. L., Ko M.S., Ueng T.H., Yeng S. F. (2012).** Applied Clay Science 56, 90-96.
- Chitour C.E. (1981).** Chimie des surfaces, introduction a la catalyse, 2<sup>ème</sup> édition, Alger, (1981).
- Chun L., Hongzhang C. and Zuohu L. (2004).** *Proces Biochem*, 39,5541–545, 2004.
- Ciesielski H., Sterckeman T. (1997).** Determination of CEC and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. *agronomie*, 17, 1-8
- Colas R. (1977).** La pollution des eaux, coll. « Que dais je ? » P U F, Paris 4<sup>eme</sup> édition.
- Collon P., Fabriol R. and Buès M. (2004).** Ennoyage des Mines de Fer Lorraines: Impact sur la Qualité de l'Eau', *Comptes Rendus Géoscience*, Vol. 336, N°10, pp. 889 – 899.
- Corami A., Mignardi S. and Ferrini V. (2007).** Copper and zinc decontamination from single- and binary-metal solutions using hydroxyapatite. *Journal of Hazardous Materials* 146, 164–170.

- Coulson J.M., Richardson J.F. (1979).** Chemical Engineering, vol 3 2<sup>nd</sup> Edition, (1979).
- Cousin S. (1980).** Contribution à l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine par utilisation d'argiles au cours des traitements de floculation décantation, Thèse de Doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paris V, France.
- Covarrubias C., García R., Arriagada R., Yanez J. and Garland T. (2006).** Cr(III) exchange on zeolites obtained from kaolin and natural mordenite. Microporous and Mesoporous Materials. Vol. 88:220-231.
- Crepy M.N. (2004).** Dermatoses professionnelles aux colorants, Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin.
- Criado M., Palomo A., Fernandez-Jiménez A. (2005).** Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. Fuel:84 (2005) 2048–2054.
- Crine M. (1992).** Traitement des eaux chargées en métaux lourds<sup>1</sup> Situation actuelle et perspective de développement. Comm. N° 23 au Congrès « Industrie et Environnement. Liège, 6-7.2.
- Cséfalvay E., Pauer V., Mizsey P. (2009).** Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis, Desalination, 240, 132–142.
- Davis T.A., Volesky B. and Mucci A. (2003).** A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, Water Res. 37 (2003) 4311–4330.
- Dean j. A. (1995).** Analytical chemistry handbook. New York : McGraw-Hill, p. 6-2-6- 49.

- Deborah C. (1996).** Water quality assessments et FNSPON second édition.1996 (UNESCO/WHO/UNEP)
- Degremont E.G. (1996).** Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique: Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France.
- Degrémont, (1978).** Mémento technique de l'eau. Technique et Documentation. Huitième édition. Paris.
- Diatat (2007).** Société des diatomites d'Algérie est issue de la restructuration de la Société Mère ENOF.
- Dimitrova S. V. & Mehandgiev D. R. (1998).** Lead removal from aqueous solutions by granulated blast-furnace slag. Water Res. 32, 3289–3292.
- Dimovic S., Smiciklas I., Plecas I., Antonovic D. and Mitric M. (2009).** Comparative study of differently treated animal bones for Co<sup>2+</sup> removal. Journal of Hazardous Materials,164 , 279–287.
- Dinetto, M. (1997).** Dossier SAM – les métaux lourds » Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 1997.
- Do, D. D. (1998).** Adsorption Analysis: Equilibrium and Kinetics. Imperial College Press, London.
- Druart J.C., Kofman S. et Malicier D. (1997).** Le porc, modèle pour l'études des diatomées dans le diagnostic de la noyade humaine: premiers résultats. Colloque de l'Assoc. Des Diatomistes de Langue Francaise, V18(1), pp. 82-83, Strasbourg.
- Duverneuil F. B. et Chaffot C. (1999).** Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Edition LVOISIER 1999.

- Eckenfelder W. (1982).** Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, LAVOISIERR Paris, Edition 1982.
- Edeline F. (1993).** Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds, tribune de l'eau N° 565, 5<sup>e</sup> édition CEDEDOC, Liège 1993
- Edline F. (1992).** L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, édition CEBEDOC EDITEUR 2<sup>ème</sup> édition, LIEGE, (1992), p. 251 à 271
- Emilian K. (2004).** Traitement des pollutions industrielles : Eau - Air - Déchets - Sols et boues, 2<sup>ème</sup> édition DUNOD (2004) paris (france).
- Emsley J. (1993).** Les éléments chimiques », Édition polytechnica, Paris.
- Erdem E., Karapinar N. and Donat R. (2004).** The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *J. Colloid Interf. Sci.* 280, 309–314.
- Erikson P. (1988).** Nanofiltration extends the range of membrane filtration, *Environ. Prog.*, 7, 58–61.
- Ersoy B., Sariisik A., Dikmen S., Sariisik G. (2010).** Characterization of Acidic Pumice and Determination of Its Electrokinetic Properties in Water, *Powder Technology*, 197, 129–135.
- Ezziane K., Bougara A., Kadri A., Khelafi H., Kadri E. (2007).** Compressive strength of mortar containing natural pozzolan under various curing temperature'. *Cement and Concrete Composites*; 29(8): 587–93.
- Farmer V.C. (1974).** The Layer Silicates: The Infrared Spectra of Minerals. In: V.C. Farmer (Ed.), *Mineralogical Society*, London, 4, 331–363.
- Ferrandon O., Bouabane H., Mazet Z. (1995).** Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif. *Revue des sciences de l'eau*, 8(1995), 183-200.

- Figoli A., Cassano A., Criscuoli A., Mozumder M.S.I., Uddin M.T., Islam M.A., Drioli E. (2010).** Influence of operating parameters on the arsenic removal by nanofiltration, *Water Res.*, 44, 97–104
- Fiset J. F., Ben Cheikh R., et Tyagi R. D. (2000).** Revue sur l'enlèvement des métaux des effluent par adsorption sur les sciures et les écorces de bois. *Rev. Sci. Eau*, 13(3) : 323-347.
- Fiset J. F., Tyagi R. D., et Blais J. F. (2002).** Cocoa shells as adsorbents for metal recovery from acid effluent. *Water Pollut. Res. J. Can.* 37(2) : 379-388.
- Flora S.J., Kannan G.M., Pant B.P. Jaiswal D.K. (2002).** Combined administration of oxalic acid, succimer and its analogue for the reversal of gallium arsenide-induced oxidative stress in rats. *Arch Toxicol.*; 76 (5-6): 269-76.
- Frederic L. and Kadey J.R. (1983).** *Industrial Minerals and Rocks.* American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York.
- Frery N., Nessmann C., Girard F., Lafond J., Moreau T., Blot P., Lellouch J., Huel G. (1993).** Environmental exposure to cadmium and human birthweight. *Toxicology* 79:109-118
- Freundlich H. (1906).** On adsorption in solutions. *Z. Physik. Chem.* 57, 385-471, 1906.
- Fronçois R. (1995).** *Eléments d'écologie appliquée - 5<sup>ème</sup> édition* EDISCIENCE International.
- GarciaSanchez A., Alastuey A., Querol X. (1999).** Heavy metal adsorption by different minerals: application to remediation of polluted soils, *The Science of Total Environment*, 242, 179-188.

- Geoffray J.M., Valladeau R. (1977).** Morphologie et couleur des pouzzolanes. Bulletin de liaison des Laboratoires de ponts et chaussées-92-nov-déc, 1977- réf. 2116. pp91-94.
- Gérard G. C. (1999).** L'eau usage et polluants, Coord tome II INRA 1999.
- Gercel H.F. and Gercel Ö. (2007).** Adsorption of Lead(II) Ions from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Biomass Plant Material of Euphorbia Rigida, Chemical Engineering Journal, Vol. 132, N°1-3, pp. 289 – 297.
- Ghorbel Abid I. and Galai, M. K. (2010).** Trabelsi Ayadi Retention of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solution by illitic clay as a low-cost adsorbent Desalination. 256, 190–195
- Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974).** A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, J. Colloid. Interf. Sci. 47, 755-765.
- Gimbert F., Crini N.M., Renaut F., Badot P.M., Crini G. (2008).** Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, Journal of Hazardous Materials.
- Godfrin J.M., Bladel R.V. (1990).** Influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du zinc par les sols. Sei. du sol, 26 (1 ), 15-26.
- Godt J., Scheidig F., Grosse-Siestrup C., Esche V., Brandenburg P., Reich A. and Groneberg D. (2006).** The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. J Occup Med Toxicol 1: 22-27
- Gold C. (2004).** Etude des effets de la pollution métallique (Cd/Zn) sur la structure des communautés de diatomées periphytiques des cours d'eau.
- Goyer R.A., Liu J., Waalkes M.P. (2004).** Cadmium and cancer of prostate and testis. Biometals 17: 555-558



- Gregg S.J., Sing K.S.W. (1982).** Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press, London.
- Grosclaude G. D. (1999).** L'eau, tome 1 : Milieu naturel et maîtrise et tome 2 : Usages et polluants. Versailles, Institut National de la recherche Agronomique, 204p. et 210 p. (ISBN 2-7380-0855-0 et 2-7380-0864-X)
- Gueho E., Pesando D. and Barelli M. (1977).** Propriétés antifongiques d'une diatomite *Chaetoceros lauderiralfs*, Journal of Mycopathologia, Springer, V60, pp.105-107.
- Guettaï N., Ait Amar H. (2005).** Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. B: kinetics study. Desalination 185, 439– 448.
- Guignard D. (1992).** L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris.
- Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T. (1966).** Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions. Ind. Eng. Chem. Fundam 5, 212-223. 1966.
- Hameed B.H., Tan I.A.W., Ahmad A.L. (2008).** Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, Chem. Eng. J. 144. (2008) 235-244.
- Harker J.H., Richardson J.F., Backhurst J.F. (2002).** Chemical engineering vol 2: Particule technology and separation processes, 5ème édition, Edition Butter worth Heinemann, (2002).

- Harry P., Caubet A., Durand G., Mathieu C., Marionneau J., Mauras Y., Allain P. (1989).** Intoxications aiguës par inhalation de chlorures de Zinc et d'aluminium (12 observations). *J. Toxicol. Clin. Exper.* 9,359.
- He Z.L., Yang X.E., Stoffella P.J. (2005).** Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J Trace Elem Med Biol* 19: 125- 140.
- Henson M.C., Chedrese P.J. (2004).** Endocrine disruption by cadmium, a common environmental toxicant with paradoxical effects on reproduction. *Exp Biol Med* (Maywood) 229: 383-392.
- Ho Y.S., Mc Kay G. (1999).** Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem* 34 (1999) 451–459.
- Ho, Y.S., McKay, G. (1998).** A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Trans IChemE* , 76 ( Part B).
- Hosovski E., Viakovic A., Sunderic D.J. (1990).** Kidney injuries due to inhalation of copper dust and
- Huang P. and Fuerstenau D.W. (2001).** The effect of the adsorption of lead and cadmium ions on the interfacial behavior of quartz and talc. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects* 177, 147–156.
- Huchon R. (2006).** Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon.
- Huisman J.L., Schouten G., Schultz C. (2006).** Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry *Hydrometallurgy*, 83, 106–113.

- Humphrey J., Keller G. E. (2001).** Procédés de séparation, Edition Dunod, Chapitre 4, Paris, 2001.
- Ikhlass M. T. (2012).** Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Thèse de Doctorat 2012.
- Ilyasova D., Schwartz G.G. (2005).** Cadmium and renal cancer. *Toxicol Appl Pharmacol* 207: 179-186.
- Immyl J., Umppry H., George E., Kelleur H. (2001).** procédés de séparation ; techniques sélection dimensionnement, p. 147 –148, Edit DUNOD, Paris.
- James K. (1986).** Pesticides in soil and water. In W.D. Guenzi. Soil Science Society of America, Madison WI.
- Jang S. K. , Seong T. Y., Soon O. K., Bernhard M., Ian H. (1996).** Sorption of Zn(II) in aqueous solutions by scoria *Chemosphere* 60 (2005) 1416–1426.
- Jean R. (2005).** L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer » 8<sup>e</sup> édition, DUNOD, Paris, France.
- Jin Y. and Row K.H. (2005).** Adsorption Isotherm of Ibuprofen with Molecular Imprinted Polyme, *Korean J. Chem. Eng.*, Vol.22, No.2, pp.264 -267.
- Joel G., Eic L. (2007).** La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités » Territorial Editions.
- John E. (1993).** Les éléments chimiques, 2<sup>ème</sup> édition POLYTECH 1993.
- Johnson M.D., Kenney N., Stoica A., Hilakivi-Clarke L., Singh B., Chepko G., Clarke R., Sholler P.F., Lirio A.A., Foss C., Reiter R., Trock B., Paik S., Martin M.B. (2003).** Cadmium mimics the in vivo effects of estrogen in the uterus and mammary gland. *Nat Med* 9: 1081-1084.

**Jóna E., Rudinská E. , Kubranová M., Sapietová M., Pajtášová M. and Jorík V.**

(2005). Intercalation of Pyridine Derivatives and Complex Formation in the Interlayer Space of Cu(II)-Montmorillonite. *Chem.Pap.*59 (4)248—250.

**Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, décret**

**exécutif n°93-160 du 10 juillet (1993).** Réglementant les rejets d'effluents dans le milieu récepteur. Olivier Atteia «Chimie et pollution des eaux souterraines », Tec et Doc Lavoisier.

**Kabata-Pendias A., Pendias H. (2001).** Trace elements in soils and plants. Third Edition. CRC Press Press, Boca Raton, Florida.

**Kalm V.E., Rutter N.W., Rokosh C.D. (1996).** Clayminerals and their paleoenvironmental interpretation in the Baoji loess section, Southern Loess Plateau, China, *Catena* 27, 49–61.

**Karthik M., Dafale N., Pathe P. and Nandy T. (2008).** Biodegradability Enhancement of Purified Terephthalic Acid Wastewater by Coagulation flocculation Process as Pretreatment', *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 154, Vol. 1-3, pp. 721 – 730.

**Kasprzyk-Hordern B. (2004).** *Adv. Colloid. Inter. Sci.*, 110,19 - 48.

**Kavitha D. et Namasivayam C. (2007).** Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology* 98, 14–21.

**Kavitha D., Namasivayam C. (2007).** Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology* 98 (2007), 14–21.

**Kazantzis G. (1979).** Renal tubular dysfunction and abnormalities of calcium metabolism in cadmium workers. *Environ Health Perspect* 28: 155-159.

- Kim J.S., Zhang L., Keane M.A. (2001).** Removal of iron from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite, *Sep. Sci. Technol.* 37, 1509–1525.
- Kim N.H. Malhotra S.V. Xanthos M. (2006).** Modification of cationic nanoclays with ionic liquids, *Microporous and Mesoporous Mater.* 96 (2006) 29-35.
- Koller E. (2004).** Génie chimique aide-mémoire » 2<sup>ème</sup> édition DUNOD (2004) Paris (France).
- Koller E. (2005).** Génie chimique, 2<sup>ème</sup> édition, Edition Dunod, Paris 2005.
- Kolonel L.N. (1976).** Association of cadmium with renal cancer. *Cancer* 37: 1782-1787.
- Konan K. L. (2006).** Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium ; Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges.
- Kongsricharoen N., Polprasert C. (1995).** Electrochemical precipitation of chromium (Cr<sup>6+</sup>) from an electroplating wastewater, *Wat. Sci. Technol.*, 31, 109–117
- Kowalik R., Żabiński P. and Fitzner K. (2008).** Electrodeposition of ZnSe, *Electrochimica Acta*, Vol. 53, N°21, pp. 6184 – 6190.
- Ku Y., Jung I.L. (2001).** Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, *Water Res.*, 35, 135–142.
- Kula I., Ugurlu M., Karaoglu H., et Celik A. (2008).** Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation. *Bioresource Technol.* 99 : 492-501.
- Kumar A., Kumar S., Gupta D.V. (2007).** Adsorption of phenol and 4- nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *Hazardous Materials*, 147, 155-166.

- Kumar P., et Dara S. S. (1980).** Removal of toxic heavy metal ions from waste waters using modified agricultural waste materials. *Prog. Water Technol.* 13 : 353-361.
- Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.H., Babel S. (2006).** Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, *Sci. Total. Environ.* 366, 409–426.
- Ladda M., Atthawan B. and Cherdsak U. (2008).** The use of diatomite to remove color and turbidity in sugar industry. *Kasetsart J. (Nat. Sci.)* 42 : 107 – 116.
- Laffranque J. P. Pollet N. Garforth B. (1993).** *Phytoma*, 449, 49-51.
- Lagergren S. (1898).** About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Der Sogenannten adsorption geloster stoffe Kungliga Svenska Vetenska psalka de Miens Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- Lagherie C. (1993).** Notes de cours d'adsorption, ENSIGC de Toulouse, France.
- Lajoie S. (1999).** Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construite. mémoire pour obtention du grade de maitres des sciences de l'université de Laval.
- Langmuir I. (1918).** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemical Society* 40, 1361-1403.
- Lespagnol G. (2003).** Lixiviation du Chrome, du Cuivre et de l'Arsenic (CCA) à partir des sols contaminés sur des sites de traitement du bois. Thèse : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Université Jean Monnet.
- Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M. (2007).** Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22, 249-275.

**Liva M., Muñoz-Olivas R., Kmethy B., Baldonero J.L., Camara C. (2007).**

Diatomite earth for cadmium pre-concentration in natural waters and detection by FI-FAAS, Rev. CENIC Cienc. Quim. 38, 289–295.

**Loué A. (1993).** Oligo-éléments en agriculture. Ed. Nathan (ed), 45-177.

**Loui R. (2000).** Opération unitaire « Adsorption », Technique de l'ingénieur , (2000), J. 2730 a – 9.

**Ludes B., Coste M. (1996).** Diatomées et médecine légale. Editions Médicales Internationales. Tec & Doc, Lavoisier et EM Inter, Cachan, 258 p.

**Lundh M., Jönsson L., Dahlquist J. (2000).** Experimental studies of the fluid dynamics in the separation zone in dissolved air flotation, Water Res., 34, 21–30.

**Majeda A.M., Khraisheh A., Yahya S., Al-degs B. and Wendy A.M. (2004).** Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite Chemical Engineering Journal 99. 177–185.

Maria S. B. M., Roberto L.R., Pedro A.D., Jovita M.B. and Paola E.D.F. (2006). Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, [Volume 81, Issue 6](#), pages 966–973

**Mathee A., Khan T., Naicker N., Kootbodien T., Naidoo S., Becker P. (2013).** Lead exposure in young school children in South African subsistence fishing communities. pii: S0013-9351(13)00107-2. doi: 10.1016/j.envres.2013.05.009.

**Mathieu E., Alain W. (2003).** Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of aminopropyl-grafted silica in aqueous medium. Talanta 59 (2003) 1173-1188.

**Mayet J. (1994).** La pratique de l'eau, le Moniteur, Paris 2eme édition 1994.

- McBride M.B. (2004).** Molybdenum, sulfur, and other trace elements in farm soils and forages after sewage sludge application. *Commun Soil Sci Plant Anal* 35: 517
- McLaughlin M.J., Singh B.R. (1999).** Cadmium in soils and plants, eds. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, pp 273.
- Mensch M. et Baize D. (2004).** Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale par les éléments en trace, mesures pour réduire l'exposition. *Courrier de l'Environnement de l'INRA* 52: 31-54.
- Milonjic S. K., Zhigunova L. K. and Pavasovic V. Lj. (2007).** Adsorption of some weak organic electrolytes from aqueous solutions on silica. *Mater. Sci. Forum* 555, 195–200.
- Mimane G., Benghalem A., Zaouaoui Rabah M. (2000).** Étude comparative de l'adsorption de polluants métalliques sur tissus de carbone activé et sur bentonite sodée. Université de Sidi Bel – Abes, 2000.
- mineralogy, Wilson MJ (Ed.) Blackie and Son Ltd, NY, 133, 11-67, 1987.
- Miquel M.G. (2001).** Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé-rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France.
- Mohan D., Chander S. (2006).** Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite—a low cost sorbent, *J. Hazard. Mater.*, 137, 1545-1553 .
- Monser L. and Nafaa A.(2002).** *Sep. Purif. Technol.* 26, 137.
- Mouli M., Khelafi H. (2008).** Performance characteristics of lightweight aggregate concrete containing natural pozzolan'. *Building and Environment*; 43(1):31-6.



- Murthy Z.V.P., Chaudhari L.B. (2008).** Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters, *J. Hazard. Mater.*, 160, 70–77.
- Muthukrishnan M., Guha B.K. (1999).** Effect of pH on rejection of hexavalent chromium by nanofiltration, *Desalination*, 219, 171–178.
- Myroslav S., Bogusław B., Artur P. Terzyk J. (2006).** Study of the selection mechanism of heavy metal ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , and  $Cd^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 304 (2006) 21–28.
- Ndongo K. G., Ndi N. J., Belibi B. D. P., Kouotou D., Tagne G. M., Dina J. D. D., Ketcha M. J. (2015).** Adsorption of Zinc(II) ions from aqueous solution onto Kaolinite and Metakaolinite . *Der Pharma Chemica*, 2015, 7(3):51-58.
- Necla C., Ali R. K., Salih A., Eda G. S., Ihsan A. (2011).** Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *J.Hazard.Mater.*06.058
- Nguyen C.M., Bang S., Cho J., Kim K.W. (2009).** Performance and mechanism of arsenic removal from water by a nanofiltration membrane, *Desalination*, 245, 82–94.
- Normes Algérienne (2000).** Liants hydrauliques Définition, classification et spécification des ciments. NA 442.
- Olivier A. (2005).** *Chimie et pollution des eaux souterraines* », Tec et Doc Lavoisier.
- Ömer Y., Yalçın A., Fuat G. (2003).** Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research* 37 (2003) 948–952.

- Oubagaranadin J.U.K., Murthy Z.V.P., Mallapur Z.V.P. (2010).** Removal of Cu(II) and Zn(II) from industrial wastewater by acid- activated montmorillonite–illite type of clay. *C R Chim* 13(11): 1359.
- Oyaro N., Juddy O., Murago E.N.M., Gitonga E. (2007).** The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya, *Int. J. Food Agric. Environ.*, 5, 119–121.
- Özcan A., Safa Özcan A., (2005).** Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite, *Journal of Hazardous Materials B125*, 252–259.
- Panias D., Giannopoulou P.I., Perraki T. (2007).** Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: 301 (2007)* 246–254.
- Paradas E.G, Sanchez M.V., Cicciana M.S., Sanchez J.C, Perez M.F. (1993).** *Chem. Technol. Biotechnol.*, 56, 67.
- Paulino A.T., Minasse F.A.S., Guilherme M.R., Reis A.V., Muniz E.C., Nozaki J. (2006).** Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters, *J. Colloid Interface Sci.*, 301, 479–487.
- Perche F. (2004).** Adsorption de polycarboxylates et lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Belgique.
- Perez-Marin A.B., Meseguer Zapata V., Ortuno J.F., Aguilar M., Saez J., Lorens M. (2007).** Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, *Journal of Hazardous Materials*, B139, 122–131.

- Pham A. H. and Nguyen X. H. (2013).** Synthesis of zeolite from natural diatomite bao loc district, lam dong province of vietnam and application for heavy metal removal (pb and cd). ARPN Journal of Agricultural and Biological Science, VOL. 8, NO. 8, August 2013.
- Phanasgaonkar A. and Raja V.S. (2009).** Surface & Coatings Technology 203, 2260-2271.
- Pinta M. (1971).** Spectrométrie d'absorption atomique », vol. 2, édition Masson.
- Pinta M. (1985).** Spectrométrie d'absorption atomique, Technique de l'ingénieur, p. 2825.
- Plassard F., Winiarski T. and Petit-Ramel M. (2000).** Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. Journal of Contaminant Hydrology 42, 99-111.
- Polat H., Erdogan D. (2007).** Heavy metal removal from waste waters by ion flotation, J. Hazard. Mater., 148, 267–273
- Prasada S. (1993).** Essentially and toxicity of Zinc - scand.J.Work.Env.Health, 19, Suppl.1, 134.
- Randall J. M., et Hautala E. (1975).** Removal of heavy metal ions from waste solutions y contact with agricultural by products. Proc. Ind. Waste conf. 30 : 412-422.
- Robert R. (2003).** Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles 4ème édition. Masson Paris.
- Robert T. (1982).** Station d'épuration eaux potables - eaux usées, Précis théorique et technologique, Tec et Doc Paris Edition LAVOISIER 1981.

- Russell J.D. (1987).** Infrared methods. In: A hand book of determinative methods in clay mineralogy, Wilson MJ (Ed.) Blackie and Son Ltd, NY, 133, 11-67.
- Sadrzadeha M., Mohammadi T., Ivakpour J., Kasiri N. (2009).** Neural network modeling of Pb<sup>2+</sup> removal from wastewater using electrodialysis, Chem. Eng. Process., 48, 1371–1381.
- Sei J., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., Quiquampoix H. et Straunton S. (2002).** Role of iron oxides in the phosphates adsorption properties of kaolinite from the Ivory coast, Clays and Clay minerals, 2002, vol. 50, pp. 212-224.
- Seidal K., Jorgensen N., Elinder C.G., Sjogren B., Vahter M. (1993).** Fatal cadmium-induced pneumonitis. Scand J Work Environ Health 19: 429-431.
- Serpaud B., Al-shukry R., Casteigneau M. (1994).** Adsorption des métaux lourds par les sédiments superficiels d'un cours d'eau, Rev. Sci. Eau, 7, 4, 343 – 365.
- Sersale R. (1980).** Structure et caractérisation des pouzzolanes et des cendres volantes. Sous thème IV-1.7eme Congrès International de la chimie des ciments. Vol I. Paris.
- Sevil Veli, Bilge Alyuz (2007).** Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. Journal of Hazardous Materials 149 (2007) 226–233.
- Shahalam A.M., Al-Harthy A., Al-Zawhry A. (2002).** Feed water pretreatment in RO systems in the Middle East, Desalination, 150, 235–245.
- Shahmohammadi K. S. H., Babazadeh H., Nazemi A. H., Manshoury M. (2011).** Isotherm and Kinetic Studies on Adsorption of Pb, Zn and Cu by Kaolinite. Caspian J. Env. Sci. 2011, Vol. 9 No.2 pp. 243~255

- Shawabkeh R., Al-Harashseh A., Hami M., Khlaifat A. (2004).** Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater, *Fuel* 83, 981–985.
- Sheng G.D., Wang S., WHua J., Lu Y., Li J.X., Dong Y.H., Wang X.K. (2009).** Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature, *Colloid Surf.*, 339, 159–166.
- Sigg L., Behra P. and Stumm W. (2001).** *Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement.* Dunod, Paris, 567 pp.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R., Rouquerol J. and Siemienwska T. (1985).** Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry*, 57, 6 3-619.
- Slasli.M.A. (2002).** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale ". Thèse de doctorat ; Université de Neuchâtel.
- Slejko E.L., Dekker M. (1985).** *Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application,* Ed M.DKKER, New York.
- Šljivić M., Smičiklas I., Pejanović,S. and Plećaš I. ( 2009).** Comparative study of Cu<sup>2+</sup> adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Journal of Applied Clay Science* 43 (2009) 33–40.
- Sposito, G. 1989.** *The chemistry of soils.* Oxford University Press, Oxford, 277 pp.
- Springer V. (1990).** *Technologie des eaux résiduaires,* Paris 1990.
- Srivastava N.K., Majumder C.B. (2008).** Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 151, 1–8.

- Srivastava N.K., Majumder C.B. (2008).** Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.*, 151, 1–8.
- Staessen J., Buchet J.P., Lauwerys R., Roels H., Thijs L., Fagard R. (1995).** Environmental cadmium pollution and public health, the Belgian experience- *Arch. Public Health* 53,9,1995
- Stoermer E.F. et Smol J.P.(1999).** The diatoms: applications for the environmental and earth sciences.” Cambridge Univ. Press, pp. 469.
- Stumm W. (1992).** Chemistry of solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water interface in Natural Systems. John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Suhas P.J.,Carrott M.M. et Ribeiro C. (2007).**Lignin from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Biores. Technol.*, 98, 2301-2312.
- Sun L .M., Meunter F., (2003).** Adsorption, aspects théoriques. *Techniques de l’ingénieur, opération unitaire*, J2730.
- Suquet, H. (1989).** Effects of dry grinding and leaching on the crystal structure of chrysotile. *Clays and Clay Minerals*, 37: 439–445.
- Susmita S.G. et Krishna G.B. (2008).**Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management* Volume 87, Issue 1, P 46–58.
- Tahir S.S., Naseem R. (2007).** Removal of Cr(III) from tannery wastewater by adsorption onto bentonite clay. *Sep. Purif. Technol.* 53, 312–321.
- Tamez U., Akhtarul I., Shaheen M., Rukanuzzaman (2009).** Adsorptive removal of methylene blue by tea waste”, *Journal of Hazardous Materials* 164, 53–60.

- Tassel F., Rubio J., Misra, M., Jena B.C. (1997).** Removal of mercury from gold cyanide solution by dissolved air flotation, *Miner. Eng.*, 10, 803–811
- Tellan A. C. and Owalude S. O. (2007).** Some Langmuir and Freundlich parameters of adsorption studies of *chlorpheniramine maleate*. *Research Journal of Applied Sciences* 2(8), 875-878.
- Tesseir A., Campbell P. G. C., Carignan R. (1990).** Influence du pH sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux, *T. S. M. l'Eau*, 2, 69-73.
- Tessele F., Misra M., Rubio J. (1998).** Removal of Hg, As and Se ions from gold cyanide leach solutions by dissolved air flotation, *Miner. Eng.*, 11, 535–543.
- Thekkedath A., Naceur W.M., Kecili K., Sbai M., Elana A., Auret L., Suty H., Machinal C. and Pontié M. (2007).** Macroscopic and Microscopic Characterizations of a Cellulosic Ultrafiltration (UF) Membrane Fouled by a Humic Acid Cake Deposit: First Step for Intensification of Reverse Osmosis (RO) Pre-Treatments', *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 10, N°9, pp. 803 – 812.
- Treguer (2005).** Le cycle biogéochimique du silicium - de la lithosphère à la biosphère marine, *Conf. IUEM*,
- Valiron F. (1989).** Alimentation en eau, assainissement, Série « gestion des eaux », cours de l'école nationale des ponts et chaussées.
- Van Buren J. P. (1984).** Hue in bottled apple juice. in: *AppZe Juice Workshop*. Downing, D.L. Ed. Special Report New York State Agricultural Experiment Station, Geneva, New York, USA, 54: 18- 24.
- Verlags V.C.H. (1995).** Water » in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol.8, , 1995.

- Vizinet J., De Reviere (1995).** Les utilisations des diatomées. Vie et Milieu. Communication au 3<sup>e</sup> colloque de l'Association des Diatomistes de langue Française, Banyuls, Sept. 1994
- Wang L.K., Hung Y.T., Shammas N.K. (2007).** Advanced physicochemical treatment technologies, Handbook of Environmental Engineering, vol. 5 Humana, New Jersey.
- Waters A. (1990).** Dissolved air flotation used as primary separation for heavy metal removal, Filtrat. Sep., 27, 70
- WBG (1998).** Cadmium. Pollution prevention and abatement handbook. World Bank Group, 212-214.
- Weber W.J., Mc Ginlet P., KTZ L. E. (1991).** Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport, Water Research, 25 (1991), 499-528.
- Wei Q., Ying Z. (2006).** Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash Chemical Engineering Journal 145 (2009) 483–488.
- WHO (2000).** Air Quality Guidelines for Europe, chapter 6.2, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, pp 11
- Yu B., Zhang Y., Shukla A., Shyam S., Kenneth L., Dorris M. (2000).** The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper. J. of Hazardous Material B80, 2000, 33-42
- Yunsheng Z., Wei S., Zongjin L. (2010).** Composition design and microstructural characterization of calcined kaolin-based geopolymer cement. Applied Clay Science:47 (2010) 271– 275.



**Zhao H., Deng Y., Harsh J., Flury M., Boyle J. (2004).** Alteration of Kaolinite to Cancrinite and Sodalite by Simulated Hanford Tank Waste and its impact on Cesium retention. *Clays and Clay Minerals*. Vol. 52, No. 1: 1-13.

**Zhao H., Deng Y., Harsh J., Flury M., Boyle J. (2004).** Alteration of Kaolinite to Cancrinite and Sodalite by Simulated Hanford Tank Waste and its impact on Cesium retention. *Clays and Clay Minerals*. Vol. 52, No. 1: 1-13.