

**Université KASDI-MERBAH Ouargla**  
**Faculté des sciences appliquées**  
**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MASTER ACADEMIQUE**

**Domaine** : Sciences et technologies.

**Filière** : Industries pétrochimiques.

**Spécialité** : Génie du Raffinage.

Présenté par :

- BRAIECH Islam Chihab eddine
- BOUSNINA Mohamed Bachir

**Thème** :

***Elimination des métaux lourds, des effluents industriels, par des zéolites de types FAU***

Soutenu publiquement le : 06/07/2019

Devant le jury composé de :

MOKHBI Yasmina	MAA	Présidente	UKM Ouargla.
AKCHICH Zineb	MAA	Examinatrice	UKM Ouargla.
HADJ SEYD Abdelkader	MCA	Rapporteur	UKM Ouargla.

**Année universitaire : 2018/2019**

# *Dédicaces*

*Grâce à Dieu tout puissant, Je dédie mon travail*

*A ma chère mère et mon cher père dans sa  
tombe.*

*A mon frère Mohamed*

*En particulier à amis f. Mohamed, B. DIAA, M. Cherif, M.*

*Mossad et à ma grande famille et bien sure à lounas ali Je pris*

*ALLAH de leurs accorder langue vie et bonne santé.*

*A mon encadreur MR: ABD ELKADER HADJ SEVD qui*

*m'a poussé et motivé tout le temps, son ton aide, tes conseils et*

*les encouragements ce travail n'aurait vu le jour.*

*Encore une fois, un grand merci à toute ma famille et mes amis à  
qui je dédie présent travail.*

*chihab*

# *Dédicaces*

*Grâce à Dieu tout puissant, Je dédiee mon travail*

*A ma chère mère et mon chère père.*

*A mes frères et sœurs.*

*En particulier à mon frère **REZZAG AOUID FATHI** Je pris **ALLAH***

*de leurs accorder langue vie et bonne santé.*

*A mon encadreur **MR : ABD ELKADER HADJ SEYD** qui*

*m'a poussé et motivé tout le temps, son ton aide, tes conseils et*

*les encouragements ce travail n'aurait vu le jour.*

*Encore une fois, un grand merci à toute ma famille et  
mes amis à qui je dédiee présent travail.*

*BACHAR*

# Remerciements

*Tout d'abord, merci à Dieu qui  
Grâce à lui, ce travail modeste a été accompli.  
Cette fin de la présente thèse d'étude, aujourd'hui ne peut  
pas être sans  
La contribution de tant de personnes est ce que je fais  
aujourd'hui  
C'est un plaisir et un devoir de les remercier.  
Cordialement et respectueusement à l'estimé superviseur,  
Mr : HADJ SEYD Abdelkader, pour son aide et ses conseils  
précieux.  
Aussi les membres du jury qui nous ont honorés pour avoir  
accepté le verdict.  
Mes sincères remerciements aux professeurs du département  
de génie des procédés.  
Et un grand Merci Qui a contribué au développement de  
ce travail.*

**Liste des équations**

**Page**

III-1	La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre .....	29
III – 2	Isotherme de Langmuir .....	30
III-3	Isotherme de Langmuir d'une droite .....	30
III-4	Isotherme de Freundlich .....	31
III-7	Isotherme de Freundlich d'une droite .....	31
VI-3	Rendements R(%) .....	39

---

---

# Sommaire

Liste des figures.....	I
Liste des tableaux .....	VII
Liste des équations .....	X
Nomenclatures .....	XV
Introduction générale.....	01

## CHAPITRE I : *Les Zéolithes*

I-1-Introduction .....	03
I-1-1Définitions les zéolithes .....	03
I-1-2-Histoire des zéolithes .....	04
I-2-Composition.....	05
I-2-1-Composition chimique .....	05
I-3-Squelette cristallin .....	09
I-4-Structure des zéolithes .....	09
I-5-Les faujasites .....	11
I-5-1-Deux type du faujasite (x et y).....	11
I-5-2-Découverte et occurrence .....	11
I-6-Structure en cristal .....	12
I-6-1- Synthèse.....	12
I-6-2-Utilisation.....	13
I-6-3-Autres structures.....	14
I-6-4 MFI .....	14
I-7-Conclusion .....	15

---

---

<b>CHAPITRE II</b>	<b>:</b>	<b>Les métaux lourds</b>	
I.1.1.	Définition.....		16
	Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement.....		17
	Les sources naturelles.....		17
II.2.2.	Les sources anthropiques .....		18
	Toxicité des métaux lourds .....		19
	Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme.....		19
	Effets sur l'environnement .....		20
	Effets sur l'homme .....		20
	Les normes en vigueur .....		21
	Caractéristiques générales des métaux lourds .....		22
	Le plomb .....		23
	Toxicité.....		23
	Utilisations .....		23
II.6.2	Le Cuivre.....		23
II.6.2.2.	Toxicité.....		23
	Le Zinc .....		24
	Toxicité.....		24
	Utilisations .....		24
	Techniques de dépollution des métaux lourds .....		24
	Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds .....		24
	Procédés de transfert liquide-solide .....		25
	Electrolyse .....		25
	Précipitation .....		25
	Echange d'ion.....		25
	Adsorption.....		25

---



---

**Chapitre iii : Généralités sur phénomène l'adsorption**

III-1-Introduction .....	26
III-2-Définition et description générale de l'adsorption .....	26
III-3-Paramètres influant sur l'adsorption.....	26
III-3-Type d'adsorption .....	27
Physisorption.....	27
Chimisorption .....	27
III-4-Description du mécanisme d'adsorption.....	28
III-5-Équilibre d'adsorption sur un solide .....	28
III-6-Cinétique d'adsorption.....	28
III-7-Isothermes d'adsorption.....	29
III-8-Modèles d'isotherme d'adsorption .....	30
Modèle de Langmuir .....	30
Modèle de Freundlich .....	31
III-9-Types d'adsorbants .....	32
Charbons actifs.....	32
Adsorbants minéraux .....	32
L'argile.....	32
II.6.2.2. La zéolithe .....	32
L'alumine activée.....	33
Le gel de silice .....	33
Adsorbants à base de polymère.....	33
Facteurs influençant le phénomène d'adsorption .....	33
La température .....	33
Facteurs caractérisant l'adsorbat .....	33



Facteurs caractérisant l'adsorbant .....	34
Application de l'adsorption en phase liquide .....	34
Conclusion .....	34

**Chapitre IV**

**Matériels et Méthodes**

IV.1. Introduction.....	35
IV .1.2. Description de la zone industrielle Bounoura de la Wilaya de Ghardaia .....	35
IV .2. Matériels utilisés .....	36
IV .2.1.La zéolite X.....	36
IV .2.2.Les métaux lourds étudiés .....	36
IV.2.3.Appareillage.....	36
IV .3.Procédure expérimentale .....	37
IV.3.1 .Prélèvement d'échantillons de l'effluent .....	37
IV .3.2.Préparation des solutions mères.....	37
Etude thermodynamique .....	38
IV .4.1.Isothermes d'adsorption .....	38
IV.4.2.Détermination des grandeurs thermodynamiques.....	38
Etude de la cinétique de l'adsorption.....	38

*Chapitre V*

*Résultats et discussion*

V-1-Introduction .....	39
V-2-Elimination des métaux lourds de l'effluent industriel .....	39
V-3-Elimination des métaux lourds dans des solutions pré-préparées .....	40
V-4-Etude thermodynamique de l'adsorption .....	41
V-4-1-Modélisation des isothermes d'adsorption .....	41

## Sommaire

---

---

IV-4-2Grandeurs thermodynamique de l'adsorption.....	46
V-5- Etude de la cinétique d'adsorption .....	49
V-6-Conclusion.....	54
Bibliographie	
Annexes	

<b>Figure</b>		<b>Page</b>
I.1	Représentation schématique de la structure des zéolithes	03
I.2	deux zéolithes de structure différente	03
I.3	Assemblages de tétraèdres élémentaires	07
I.4	La nature microporeuses des zéolithes pures les rend intéressantes	08
I.5	structure poreuses des zéolites	11
I.6	Structure de la cage en aluminosilicate dans la faujasite	12
I.7	Structure de la cage en aluminosilicate dans la faujasite.	13
I.8	Représentation de la structure de la (MFI)	14
III.1	Schéma de l'adsorption physique	27
III.2	Structure du volume poreux d'un bon adsorbant	29
VI.1	Position de la zone industrielle de Bounoura	36
V.1	Comparaison entre les taux d'élimination des différents métaux.	40
V.2	Rendements d'élimination des métaux à différentes concentrations Initiales.	41
V.3	(a, b et c) : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Zn, Cu et Cd sur la zéolite X	43
V.4	(a, b et c) : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Zn, Cu et Cd sur la zéolite X	44
V.5	(a, b et c) : Application du modèle de Temkin pour l'adsorption de Zn, Cu et Cd sur la zéolite X	46
V.6	Détermination des grandeurs thermodynamiques pour Zn	47
V.7	Détermination des grandeurs thermodynamiques pour Cd	48
V.8	Détermination des grandeurs thermodynamiques pour Cu	48
V.9	modèle cinétique du 1er ordre pour Zn	52

- $C_0$  : Concentration initiale du substrat ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
- $C_e$  : Concentration de l'ion métallique à l'équilibre
- $C_t$  : Concentration du substrat ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) à l'instant  $t$  du processus d'adsorption
- $q_e$  : La quantité de soluté adsorbé par unité de masse.
- $q_m$  : La quantité d'adsorbant nécessaire pour couvrir la première couche de l'adsorbant ( $\text{mg/g}$ )
- $q_t$  : La quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  respectivement
- $K_l$  : constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales ( $\text{l/mg}$ )
- $K_F$  : constantes de Freundlich
- $K_e$  : Constante d'équilibre
- $x$  : masse de l'adsorbant (métal)
- $m$  : Masse de l'adsorbant (Zéolite) (g).
- $V$  : Volume de la solution (litre).
- $R$  : Rendement d'adsorption
- $K_d$  : Constante d'équilibre
- $\Delta G$  : l'enthalpie libre (joule/mole)
- $\Delta H$  : L'enthalpie (joule/mole)
- $\Delta S$  : L'entropie (joule/mole.K)
- $T$  : Température absolue (K)
- $R$  : constante des gaz parfaits ( $8.314 \text{ Joule/mole K}$ )

<b>Tableau</b>		<b>Page</b>
I.1	Étapes clés du développement des zéolithes synthétiques.	05
II.1	Classification périodique des éléments.	16
II.2	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.	18
II.3	Effets néfastes de certains métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux	21
II.4	Normes de rejet d'effluent en Algérie	22
II.5	Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de la CEE	22
VI.1	Quantités de produits utilisés pour la préparation des solutions mères à 1g/L en métaux lourds	37
V.1	Valeurs des concentrations initiales et finales de Cu, Zn et Cd dans l'effluent avant et après traitement.	39
V.2	Résultats de l'étude cinétique d'adsorption de Zn, Cu et Cd sur Zéolite X	42
V.3	Paramètres des modèles d'adsorption	46
V.4	Grandeurs thermodynamique.	48
V.5	paramètres des modèles cinétiques de l'adsorption	53

Les industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques et autres, génèrent de grandes quantités de déchets sous forme liquide, solide et gazeuse. La plupart de ces déchets sont chargés de beaucoup de polluants et sont nuisibles à la santé humaine et à l'environnement.

La réglementation de la protection de l'environnement est très sévère dans ce sens et pénalise les unités qui sont sources de pollution. Le règlement impose aussi à tout intervenant de traiter ses déchets avant de les jeter à l'environnement.

Parmi les polluants les plus nuisibles, les métaux lourds prennent la première place, comme étant des produits très toxiques et représentant une vraie source de menace des êtres vivants, vu leurs graves conséquences sur la santé humaine et l'environnement.

Ces métaux, qui peuvent être présents dans tous les genres de pollution, notamment dans les effluents liquides. Leur concentration doit être contrôlée et ils doivent être éliminés ou réduits.

Parmi les procédés qui ont montré leur efficacité dans le domaine de réduction et de l'élimination des métaux lourds, l'adsorption. Il s'agit d'un phénomène de rétention du polluant à la surface d'un matériau. C'est un procédé simple, non coûteux, efficace et facilement réalisable.

Généralement, on fait recours aux matériaux moins coûteux ayant une grande surface spécifique, tel que les argiles, la silice et d'autres minéraux naturels ou synthétiques.

Les zéolites, sont parmi les meilleurs adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques qui leur permettent de retenir une grande variété de polluants.

Ce travail consiste à étudier la capacité d'élimination, par adsorption, de quelques métaux lourds : cuivre, zinc et cadmium, contenus dans un effluent industriel issu de la zone industrielle de Bounoura (W. Ghardaia). L'adsorbant utilisé est une zéolite synthétique Na-Y. Cette zéolite a été synthétisée, identifiée et caractérisée au laboratoire de Mathématique et Sciences Appliquées (LMSA) de l'université de Ghardaia, en 2017.

L'effluent industriel a été prélevé au mois de Mars 2019 auprès du collecteur principal terminal, en amont de la canalisation qui relie l'effluent au réseau de la STEP.

Tous les essais et les expérimentations ont été effectués au sein du laboratoire de Mathématique et Sciences Appliquées (LMSA) de l'université de Ghardaia et des laboratoires de pédagogie de cette université.

Le mémoire comporte deux parties une pratique et l'autre théoriques, réparties sur cinq chapitres :

- La première partie, c'est une étude théorique qui comprend trois chapitres :
  - a- Un chapitre sur les zéolites ;
  - b- Un chapitre sur les métaux lourds ;
  - c- Un chapitre sur l'adsorption ;
  
- La deuxième partie renferme l'analyse et la discussion des résultats trouvés :
  - a- Matériel et méthodes ;
  - b- Résultats et discussion ;
  
- Le travail est enfin terminé par une conclusion et les perspectives suggérées pour la continuité de notre travail.

# *Partie I*



# ***CHAPITRE I***

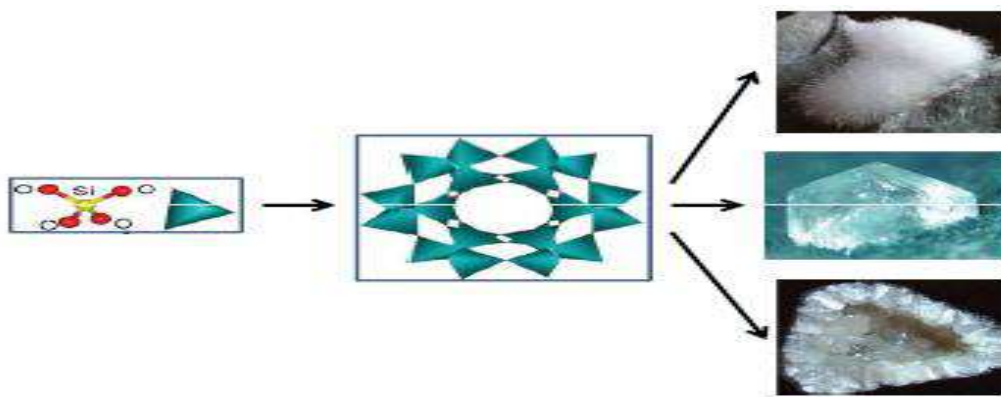
## ***Les Zéolithes***

## I.1. Introduction :

Ce chapitre rappelle les propriétés des zéolithes qui en ont fait les catalyseurs les plus employés en raffinage du pétrole et pétrochimie et leur donnent peu à peu une place de choix dans la synthèse de précurseurs de médicaments, parfums, produits agrochimiques, etc. et dans l'élimination de polluants d'effluents aqueux ou gazeux [1].

### I.1.1. Définitions des zéolithes :

Les zéolithes (du grec *ζεω*, *bouillir*, et *λιθος*, *Pierre*) sont des aluminosilicates poreux cristallins appartenant à la classe des solides nano poreux (dimension des pores inférieure à 5 nm). Parce que ce sont des matériaux cristallins, la forme et la taille de leurs cavités sont régulières. Elles sont constituées d'un arrangement régulier dans les trois dimensions de l'espace de tétraèdres TO<sub>4</sub> (où T est un atome de silicium ou d'aluminium) connectés entre eux par leurs sommets figure I.1. Une infinité de pavages périodiques de l'espace peuvent mathématiquement être obtenus selon ce principe, et un grand nombre de structures zéolithiques sont effectivement connues. On recense aujourd'hui 194 types de structures zéolithiques, dont 62 sont naturelles et 132 sont uniquement synthétiques. La figure 1.2 présente l'exemple de deux types de structures.



**Figure I.1** : Représentation schématique de la structure des zéolithes [2].

Les zéolithes sont constituées d'un arrangement régulier dans les trois dimensions de l'espace de tétraèdres SiO<sub>4</sub>, accompagnée de trois photographies de systèmes réels.

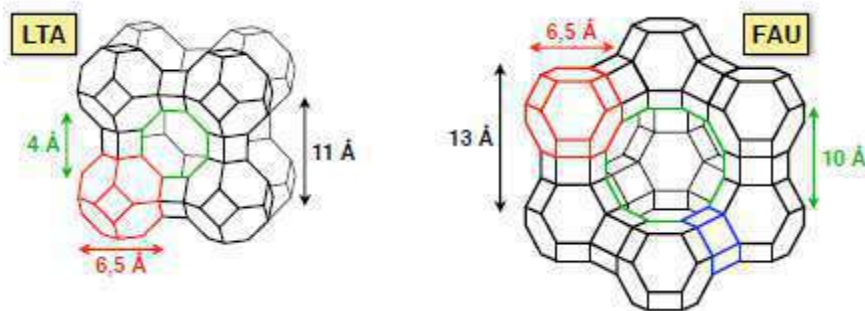


Figure I.2 : Deux zéolithes de structure différente [2].

Les zéolithes, matériaux poreux cristallins, sont utilisées dans de nombreux procédés de séparation. Ces tamis moléculaires permettent, par exemple, d'extraire le dioxygène de l'air ou de séparer les isomères ortho, méta et para du xylène d'un mélange. Ces procédés exploitent les propriétés de sélectivité d'adsorption des molécules dans ces tamis moléculaires, des propriétés résultantes de la géométrie et de la taille de leurs pores, ainsi que de leur composition chimique.

D'une manière générale, la capacité pour un tamis moléculaire, de séparer les constituants d'un mélange, a pour origine l'une ou l'autre (ou une combinaison) des propriétés suivantes :

- l'exclusion : la taille des pores du matériau permet à certains constituants seulement d'entrer dans la structure poreuse, mais pas à d'autres ;
- la sélectivité de diffusion : les constituants du mélange ne diffusent pas à la même vitesse dans les pores ;
- la sélectivité d'équilibre : les constituants sont adsorbés différemment, à l'équilibre, dans les pores du matériau, propriétés d'adsorption des faujasite ont été très étudiées, à la fois de manière expérimentale et par simulation, et le mécanisme d'adsorption est aujourd'hui à peu près compris, du moins dans le cas des matériaux anhydres. Toutefois, l'optimisation du matériau zéolithiques utilisé, en changeant le nombre de cations et leur nature, reste un sujet très actuel. On peut envisager l'utilisation de matériaux très divers contenant un ou plusieurs types de cations extra charpentes pour ce procédé [2].

### I.1.2.Histoire des zéolithes :

L'histoire des zéolithes a véritablement commencé avec la découverte, il y a 250 ans, par le minéralogiste suédois Cronstedt d'un minéral (la stibié) qui, par suite de sa grande teneur en eau, gonflait quand on le chauffait dans une flamme [3].

À cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydratés), Cronstedt donna le nom de zéolithes dérivant des mots grecs *zoéet lithos* : la pierre qui bout. Pendant près de 200 ans, les zéolithes furent encore essentiellement utilisées pour la beauté de leurs cristaux (joaillerie). C'est l'avènement de zéolithes synthétiques et simultanément la découverte de larges bassins sédimentaires qui ont permis leur utilisation pour de nombreuses applications. Notons que la quasi-impossibilité de disposer de lots de zéolithes naturelles, homogènes en composition et propriétés, limite considérablement leur utilisation industrielle les réservant pour des usages particuliers en relation directe avec l'homme et son environnement (matériaux de construction isolants, pisciculture, élevage, etc.). Les spécialistes en synthèse des zéolithes ont été (et continuent à être) particulièrement créatifs : ainsi alors que seulement une quarantaine de zéolithes différentes ont été trouvées dans la nature, plus de 130 ont été synthétisées. Par ailleurs, le champ de la synthèse reste largement ouvert, des considérations théoriques suggérant la possibilité d'un nombre bien plus élevé de structures zéolithiques [4]. Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines (Tableau 1.I) .

- **l'adsorption** : d'abord pour le séchage des gaz réfrigérants et du gaz naturel puis pour la séparation n/isobutane sur la zéolithe A (procédé Isosiv, 1959) [1]

TAB. 1.I – Étapes clés du développement des zéolithes synthétiques [1].

<b>1930-1940</b>	Travaux pionniers de Barrer en synthèse et adsorption
<b>1949-1954</b>	Découverte et synthèse des zéolithes A, X, Y (Milton, Berck)
<b>1954</b>	Commercialisation des zéolithes A, X, Y (Union Carabidé) Applications en : – séchage, séparation n-iso alcanes (Union Carabidé, 1959) – catalyse : isomérisation Y (Union Carabidé, 1959), craquage X (Mobil, 1962) – échange d'ion : zéolithe A en remplacement des phosphates dans les détergents (Henkel, 1974) Synthèses de zéolithes (MFI , BEA) riches en silice (Mobil)
<b>1967-1969</b>	Applications de la zéolithe MFI dans des procédés à sélectivité de forme : – conversion du méthanol en essence (années 1970, MTG Nouvelle-Zélande, 1986) – déparaffinage (1981) – isomérisation des xylènes (1974)
<b>1980 (années)</b>	Synthèse secondaire (dés lumination, substitution iso morphique)
<b>1982-1986</b>	Synthèse d'alumino-phosphates, SAPO, Me APO, etc. (Union Carabidé) Applications en : – iso déparaffinage (SAPO11, Chevron, 1997) – conversion du méthanol en oléfines MTO (SAPO34, UOP-Norsk Hydro)
<b>1983</b>	Synthèse de titanosilicalites TS1 (Enichem) Application en hydroxylation du phénol (1986)
<b>1992</b>	Synthèse de tamis moléculaires méso poreux MCM41 (Mobil)
<b>1994, 1998</b>	Zéolithes nanocristallines, Déamination (Corma)

- **la catalyse** avec l'utilisation des zéolithes X et Y en isomérisation (1959) et craquage (1962)
- **l'échange d'ions** avec le remplacement dans les détergents des poly phosphates polluants (1974) par la zéolithe A .Pour ces trois principaux domaines d'applications, la taille des cristallites de zéolithes doit être petite : généralement  $\leq 1 \mu\text{m}$  pour l'adsorption et la catalyse, latiale optimale pour l'échange d'ions dans les détergents permettant d'éviter qu'ils soient retenus dans le linge étant de 3–4  $\mu\text{m}$ . Un des avantages essentiels des zéolithes synthétiques sur les zéolithes naturelles est de permettre l'ajustement précis de leurs propriétés : taille et forme des cristal [1].

## **I.2.Composition :**

### **I.2.1.Composition chimique :**

La composition chimique des différentes zéolithes est proche de celle des argiles : ce sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés. La différence très importante sur le plan cristallographique est que les argiles présentent une structure feuilletée (phyllo silicates) ou fibreuse (sépiolite et palygorskite), tandis que les zéolites présentent une structure tridimensionnelle. C'est la même différence qu'entre le graphite(structure en feuillets hexagonaux) et le diamant (assemblage de structures tétraédriques) [71].

Globalement, une zéolite est formée de trois composants :

- Le squelette  $(\text{Si}_{1-b}\text{Al}_b\text{O}_2)^{b-}$ , où la fraction d'aluminium  $b$  peut varier entre 0 et 1, et Al ou Si être remplacé par un autre élément ;
- Un cation de forme  $\text{M}^{a+}_{b/a}$ , assurant la neutralité électrique de l'ensemble ;
- Une phase adsorbée, généralement formée initialement par de l'eau,  $(\text{H}_2\text{O})_c$  .

Par exemple :

- La natrolite a pour formule  $\text{Na}_2(\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ;
- L'heulandite a pour formule  $(\text{Ca}, \text{Na}_2)_2(\text{Si}_7\text{Al}_2\text{O}_{18}) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .

Chacun des quatre sommets du tétraèdre est occupé par un anion d'oxygène  $\text{O}^{2-}$ , et chaque anion d'oxygène est partagé par deux tétraèdres. De ce fait, le squelette d'une zéolite a toujours deux atomes d'oxygène pour un atome métallique.

La proportion Al/Si d'aluminium par rapport au silicium peut théoriquement varier de entre 0 et 1. En pratique, la proportion ne peut pas dépasser 1/2, du fait de la répulsion électrostatique entre les tétraèdres d'alumine qui ne favorise pas l'assemblage pour des proportions plus importantes. Quand

la proportion d'aluminium est nulle, l'assemblage de tels tétraèdres forme de la silice, qui est un solide électriquement neutre.

Chaque  $\text{AlO}_4$  tétraédrique présent dans la structure apporte une forte charge négative qui doit être contrebalancée par un ou plusieurs cations, tels  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{K}^+$ .

L'eau présente lors de la synthèse participe initialement à la structure cristalline, en occupant les vides du squelette. Cette phase adsorbée et d'éventuels cations organiques peuvent être supprimés par traitement thermique ou par oxydation, tout en préservant le squelette cristallin [5].

Les tétraèdres utilisés dans la structure ne sont pas limités à Al et Si, mais peuvent être centrés sur des atomes variés du moment qu'ils sont suffisamment peu électronégatifs :  $\text{Si}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{P}^{\text{V}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , etc. Ces substitutions conduisent à des squelettes de structures similaires, mais qui peuvent présenter des propriétés originales : zinosilicates, borosilicates, gallosilicates, germanosilicates, etc. Les germano silicatés ont un squelette électriquement neutre, de même quels aluminophosphates de type  $\text{AlPO}_4$  [5].

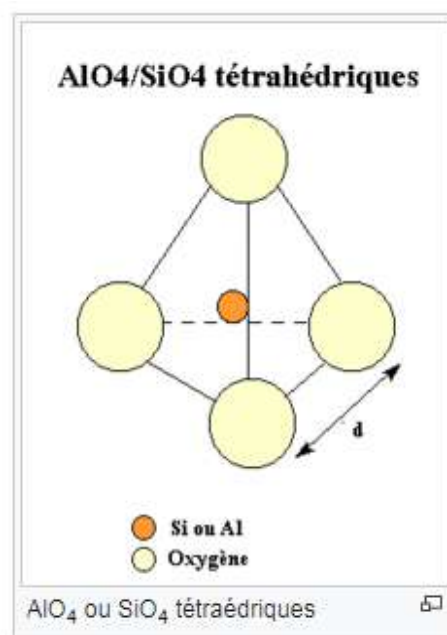


Figure I.3-: Assemblages de tétraèdres élémentaires [5].

Les zéolithes sont des polymères inorganiques structurellement complexes, basés sur un squelette tridimensionnel cristallin de tétraèdres de type  $TO_4$ . T représente ici un atome générique : il s'agit généralement d'un atome de silicium, ce qui correspond à un tétraèdre  $SiO_4$ , ou d'aluminium, formant un tétraèdre  $AlO_4$ . Ces tétraèdres sont reliés les uns aux autres par les atomes d'oxygène, chaque atome d'oxygène étant donc en réalité partagé par deux tétraèdres. Pour rappeler ce partage, le tétraèdre est parfois noté  $TO_{4/2}$ .

Le squelette complet forme un réseau tridimensionnel, où chaque tétraèdre occupe un « sommet », et est relié à quatre voisins par une « arête » formée par la liaison O-T-O.

Ce squelette tridimensionnel peut s'analyser comme l'assemblage de ces tétraèdres en « anneaux » et en « cages »

**Cages** À un niveau intermédiaire, les zéolithes sont formées de « cages », structures où chaque segment est partagé par deux « anneaux » connexes.

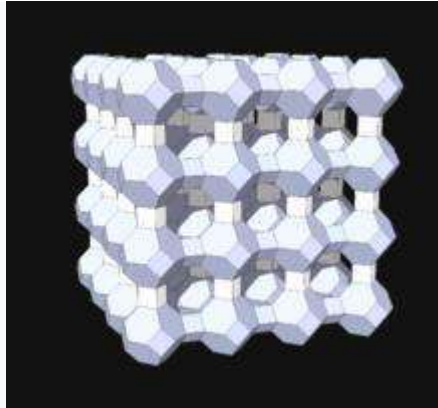
De même que pour les « anneaux », il est commode de représenter ces « cages » de manière simplifiée par des polyèdres, dont les facettes sont les « anneaux » précédents, qui étaient représentés par des polygones réguliers. Cependant, les facettes de ces cages ne sont pas nécessairement planes.

Intuitivement, une « cage » est un espace vide dans la structure, délimitée par des « anneaux ». Plus précisément, deux « anneaux » qui partagent un segment commun déterminent une cage unique, dont tous les anneaux et tous les sommets peuvent être déterminés de proche en proche (si un sommet est partagé par deux cycles d'une même « cage », ces deux cycles s'appuient en ce sommet sur trois arêtes d'une même « cage », et ces trois arêtes définissent le troisième des cycles de cette « cage » passant par ce sommet).

Une cage se caractérise par le nombre de cycles de chaque type qui la compose. Ainsi :

- Une cage de sodalite est notée par la formule  $[4^6 6^8]$  : elle est formée par six « 4-anneaux » et huit « 6-anneaux ».
- Une cage de cancrinite est notée de même  $[4^6 6^5]$ . Noter que dans le squelette formé par une telle cage, les « 6-anneaux » ne sont pas coplanaires.





**Figure I.4 :** Nature microporeuses des zéolithes pures les rend intéressantes comme tamis moléculaire[5].

Une cage se caractérise en partie par le plus grand des anneaux qui la forme. Si la taille de cet anneau est faible, seules les plus petites molécules pourront avoir accès à la cavité intérieure.

Quand les tétraèdres forment une « cage », chaque sommet dispose encore d'un atome non lié, par lequel les « cages » vont pouvoir s'accrocher les unes aux autres et former le squelette cristallin [5].

### **I.3.Squelette cristallin :**

La structure d'ensemble du « squelette » est formée par une répétition cristalline de « cages » de tailles variées, généralement des assemblages de petites cages laissant apparaître des vides plus importants à l'intérieur d'une maille. Dans le squelette complet, chaque espace interne appartient à une « cage » plus ou moins grande ; et chaque « anneau » délimitant cette cage est partagé par une cage voisine : une molécule doit pouvoir traverser cet anneau pour passer directement de la cage à sa voisine.

De même que précédemment, c'est la taille des cycles qu'il faut traverser pour aller d'une maille à l'autre qui déterminera si la structure est perméable ou non aux molécules d'une taille donnée. Suivant l'agencement des « cages » dans la maille, le passage est généralement possible dans trois dimensions, mais des agencements particuliers peuvent conduire à des circulations restreintes à des feuillets ou à des « tunnels ».

Le diamètre du pore qui permet le passage d'une maille à l'autre est un des paramètres importants de la structure des zéolithes. Les structures les plus fréquentes sont reliées par des pores formés de 8-, 10- ou 12-anneaux, ce qui correspond respectivement aux zéolithes à petits, moyens ou grands pores [5].

**I.4. Structure des zéolithes :**

Chimiquement, les zéolithes (naturelles ou synthétiques) sont des aluminosilicates hydratés de composition ;  $M_{x/n} Al_x Si_y O_{2(x+y)} \cdot (H_2O)_z$ ,

M étant un cation échangeable de valence  $n$  et  $(H_2O)_z$  représentant l'eau d'hydratation. Leur structure, ou leur réseau cristallin, est constituée par des enchaînements tridimensionnels de tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4^-$  liés par leurs sommets. Les cations M, neutralisant les charges négatives des tétraèdres  $AlO_4^-$ , peuvent être échangés par d'autres cations, au contact d'une solution saline appropriée.

La charpente d'aluminosilicate, formée par ces enchaînements tridimensionnels, délimite un espace vacant. Cet espace est organisé en un réseau complexe de pores, cages et cavités. Les molécules d'eau occupant normalement ce réseau poreux peuvent être remplacées par des molécules de taille inférieure à la dimension des pores. Certaines zéolithes peuvent aussi être synthétisées avec d'autres tétraèdres (comme  $GeO_4$ ,  $GaO_4^-$  et  $PO_4^+$ ) qui se substituent partiellement ou complètement aux tétraèdres  $SiO_4$  et/ou  $AlO_4^-$ . Pour une même structure, ceci peut provoquer des changements dans les dimensions des pores et des cages.

Les chaînes de tétraèdres forment des arrangements caractéristiques, soit des anneaux, soit des polyèdres, qui se retrouvent dans plusieurs types de zéolithes. On classe donc dans un même groupe les zéolithes présentant un motif structural donné. Ainsi, la classification en 7 groupes de W. M. Meier est basée sur les motifs représentés sur la figure I.5. La charpente de quelques zéolithes utilisées industriellement est visualisée sur la figure I.5. Les micropores zéolithiques peuvent alors avoir une structure et une géométrie distinctes. Le système poreux peut être mono-, di- ou tridimensionnel, composé de pores droites, nodulaires ou même formé par des cages avec des fenêtres communes. Cette structure détermine les propriétés spécifiques comme tamis moléculaire et catalyseur sélectif [69].

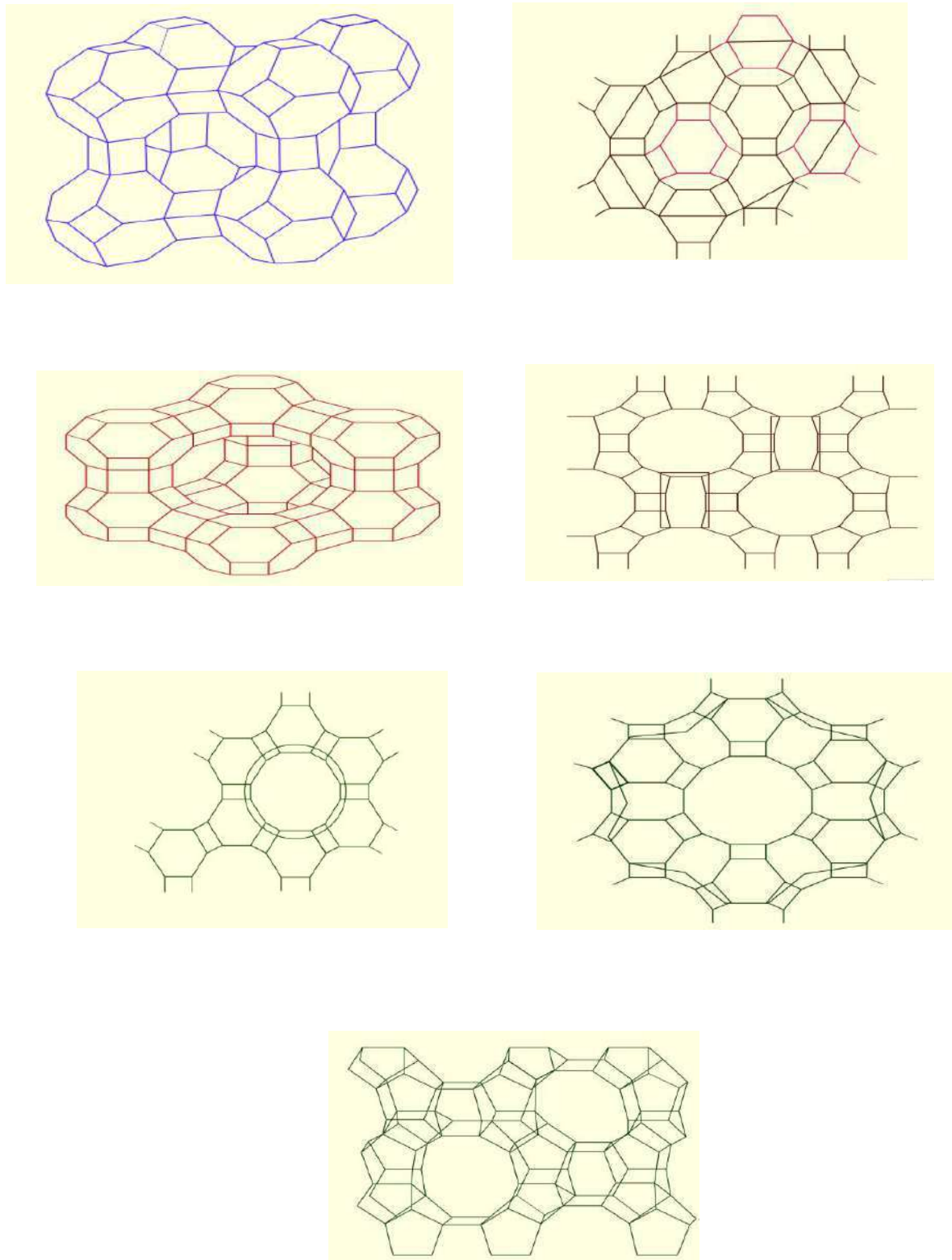


Figure I.5 : structure poreuses des zéolithes [69].

**I.5. Les faujasites :**

La faujasite est un groupe de minéraux de la famille des zéolites des minéraux silicatés. Le groupe comprend la faujasite-Na, la faujasite-Mg et la faujasite-Ca. Ils partagent tous la même formule de base:  $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Mg})_{3,5} [\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 32 (\text{H}_2\text{O})$  en faisant varier les quantités de sodium, de magnésium et de calcium. [1] Il est présent en tant que minéral rare dans plusieurs endroits dans le monde et est également synthétisé de manière industrielle.[70]

**I.5.1. Deux type du faujasite (x et y) :**

La zéolite X, avec la zéolite Y, appartient à la famille des tamis moléculaires en aluminosilicate à structure de type faujasite (FAU). La faujasite est une zéolithe rare, bien que ses homologues synthétiques Linde X et Linde Y soient largement utilisés comme sorbants et catalyseurs. La zéolite X diffère de la zéolite Y par son rapport atomique Si / Al, qui se situe généralement dans la plage de 1 à 1,5 pour le X et supérieur pour le zéolite de type Y. Un rapport Si / Al élevé est souhaitable pour la stabilité thermique, propriété moins favorable à la zéolite X. Les unités à 24 tétraèdres cuboctaèdres (cages à sodalite) du type à structure FAU sont disposées de la même manière que les atomes de carbone du diamant. Ils sont reliés par des prismes hexagonaux (doubles six anneaux) formant une structure de canal poreuse tridimensionnelle le long de [110], caractérisés par 12 ouvertures de fenêtre en anneau d'oxygène avec l'ouverture de 8 et des supercages d'environ 12 ((McCusker et Baerlocher, 2001) [70]).

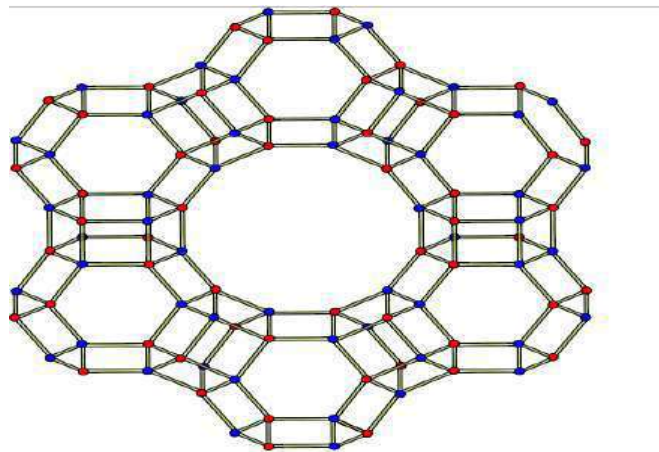
**I.5.2. Découverte et occurrence :**

La faujasite a été décrite pour la première fois en 1842 lors d'un événement dans les carrières de Limberg, à Sasbach, dans le Kaiserstuhl, dans le Bade-Wurtemberg, en Allemagne. Le modificateur de sodium faujasite-Na a été ajouté à la suite de la découverte des phases riches en magnésium et en calcium dans les années 1990. Il a été nommé en l'honneur de Barthélemy Faujas de Saint-Fond (1741-1819), géologue et volcanologue français [72 ;6]. La faujasite est présente dans les vésicules des lave basaltiques et phonolithes et du tuf en tant que minéral altéré ou antigénique. Il se produit avec d'autres zéolithes, olivine, augite et néphéline [7].

**I.5.3. Structure en cristal :**

La faujasite est une zéolithe rare, mais elle est bien connue car elle présente la même topologie de cadre (FAU) que Linde X et Linde Y, équivalents synthétiques utilisés comme sorbants et catalyseurs. La structure a été déterminée pour la première fois par Berger off et al.

(1956) et Bergeroff et al. (1958) et a été affiné par Baur (1964) et par Rinaldi (comm. Pers. À Gottardi et Galli, 1985). Smith (1988) a passé en revue les travaux structurels sur Linde X et Linde Y, sur la faujasite à échange d'ions et sur les échangeurs d'ions et les déshydratés. Stamires (1973) a examiné les propriétés de la faujasite naturelle et synthétique. La faujasite correspond au cadre le plus ouvert de toutes les zéolithes naturelles. Environ la moitié de l'espace cellule-cellule est vide sous forme déshydratée. La structure est constituée de cages en sodalite (voir la figure et le FAU) reliées de manière cubique sur des doubles anneaux à six chaînons (d6R rouge sur la figure). Ainsi, de larges canaux sécants se forment parallèlement à  $\langle 111 \rangle$  avec une ouverture de 7,4 Å. Environ 50% des cations résident dans la cage de sodalite liée à trois oxygènes de structure des cycles à six chaînons et à des molécules H<sub>2</sub>O supplémentaires. Les cations restants et les molécules H<sub>2</sub>O sont désordonnés dans les grandes cavités [70].



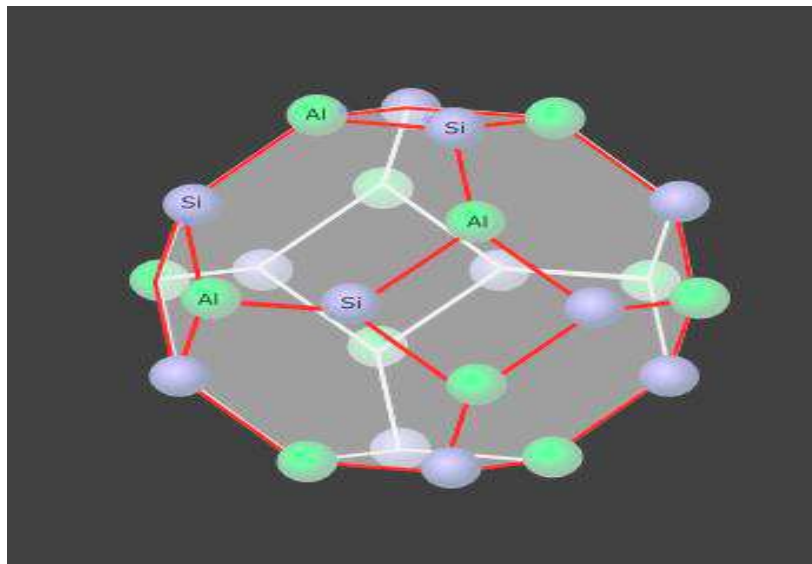
**Figure I.6 :** Structure de la cage en aluminosilicate dans la faujasite .[70].

#### **I.5.4.Synthèse :**

La faujasite est synthétisée, comme d'autres zéolithes, à partir de sources d'alumine telles que l'aluminate de sodium et de sources de silice telles que le silicate de sodium. D'autres aluminosilicates tels que le kaolin sont également utilisés. Les ingrédients sont dissous dans un environnement basique tel qu'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et cristallisés entre 70 et 300 ° C (généralement à 100 ° C). Après la cristallisation, la faujasite se présente sous sa forme sodique et doit être remplacée par de l'ammonium pour améliorer sa stabilité. L'ion ammonium est ensuite éliminé par calcination, ce qui donne à la zéolite sa forme acide. En fonction du rapport silice / alumine de leur cadre, les zéolithes de faujasite synthétique sont divisées en zéolithes X et Y. Dans les zéolithes X, ce rapport est compris entre 2 et 3, tandis que dans les zéolithes Y, il est

supérieur ou égal à 3. Les charges négatives du cadre sont contrebalancées par les charges positives des cations dans des positions non-cadres. De telles zéolithes ont des propriétés d'échange d'ions, de catalyse et d'adsorption. La stabilité de la zéolite augmente avec le rapport silice / alumine du réseau. Il est également affecté par le type et la quantité de cations situés dans des positions non-cadres. Pour le craquage catalytique, la zéolithe Y est souvent utilisée sous une forme modifiée par un atome de terres rares et d'hydrogène .

En utilisant des méthodes thermiques, hydrothermales ou chimiques, une partie de l'alumine peut être retirée de la structure de la zéolithe Y, ce qui donne des zéolithes Y à haute teneur en silice. Ces zéolithes sont utilisées dans les catalyseurs de craquage et d'hydrocraquage. La désalumination complète produit de la faujasite-silice [8].



**Figure I.7:**Structure de la cage en aluminosilicate dans la faujasite . [8].

### **I.5.5.Utilisation :**

La faujasite est surtout utilisée comme catalyseur dans le craquage catalytique en lit fluide pour convertir les fractions de pétrole brut à haut point d'ébullition en essence, diesel et autres produits plus précieux. La zéolithe Y a remplacé la zéolithe X dans cette utilisation car elle est à la fois plus active et plus stable à haute température en raison du rapport Si / Al plus élevé. Il est également utilisé dans les unités d'hydrocraquage en tant que support platine / palladium pour augmenter la teneur en aromatiques des produits de raffinerie reformulés. La zéolithe de type X peut être utilisée pour absorber sélectivement le CO<sub>2</sub> des flux de gaz et est utilisée dans la pré purification de l'air pour la séparation de l'air industriel [9].

## I.6. Autres structures :

Il existe d'autres structures telles que : (MFI, MOR, LTA, MEL, TON, FER et LTL, GOO, SCO et ANA). Ces différentes familles de matériaux possèdent une grande diversité de forme et de taille de pores. Pour chacune de ces structures, le nombre et la nature des espèces extra charpentés peuvent varier, donnant lieu à une grande diversité de matériaux. Une revue de 1982 de Mortier et al. rassemble les différents résultats obtenus sur les structures connues à ce moment là concernant la localisation des espèces extra charpentés[10].

### I.6.1. MFI :

La famille des zéolithes MFI (Mobil Five) est une famille de zéolithes synthétiques. Elle est divisée en deux catégories : les zéolithes contenant des atomes d'aluminium sont appelées ZSM-5 (Zéolithe Socony Mobil n°5) alors que la zéolithe purement silice (en pratique de rapport Si/Al supérieur à 100) est appelée Silicatisé-1. La formule générale des zéolithes MFI est  $\text{Si}_{96-x}\text{Al}_x\text{O}_{192}\text{M}^{m+}_{x-m}$ . Le rapport Si/Al des matériaux synthétisés est souvent grand, le nombre d'aluminium ne dépassant pas 8 atomes par maille. Les zéolithes de la famille MFI sont utilisées en catalyse dans l'industrie du pétrole et de plus en plus en chimie fine [11.12].

La structure poreuse des zéolithes de la famille MFI est composée de canaux droits interconnectés par des canaux sinusoïdaux (figure I.9). Les canaux droits ont une section elliptique de diamètre  $5,3 \text{ \AA} \times 5,6 \text{ \AA}$ . Ils sont dirigés selon l'axe y. Les canaux sinusoïdaux sont situés dans. (a) Représentation schématique de la structure de canaux. On distingue les canaux droits verticaux, et les canaux sinusoïdaux représentés horizontalement. Les numéros indiquent la position des sites d'adsorption :

I - canal sinusoïdal, II - canal droit, III - intersection. (b) Vue de la structure de la silicatisé perpendiculairement aux canaux droits. (c) Vue de la structure de la silicatisé perpendiculairement aux canaux sinusoïdaux.

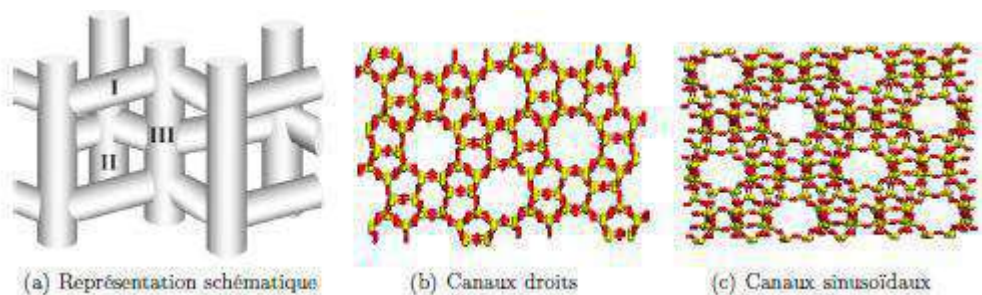


Figure I.8 : Représentation de la structure de la MFI [12]

**I.7.Conclusion :**

L'avenir des zéolithes mérite d'être posée. En effet, les grandes applications industrielles, que ce soit en catalyse (procédés du raffinage et de la pétrochimie), en séparation-purification et échange cationique (notamment détergence), s'appuient essentiellement sur une douzaine de structures zéolithiques, et de plus ont atteint leur maturité. Par ailleurs, si la recherche dans d'autres grands domaines d'intérêt industriel potentiels : conversion catalytique de la biomasse, de déchets (comme les plastiques), synthèse catalytique de composés à haute valeur ajoutée (chimie fine, pharmaceutique, etc.), dépollution, etc., va croissant, les avancées industrielles restent jusqu'alors limitées. C'est le rôle des chimistes, des chercheurs et des innovateurs de développer de nouvelles structures zéolithiques qui peuvent combler ce vide flagrant dans les besoins relatifs aux applications de ces matériaux [73].



# ***CHAPITRE II***

## ***Les métaux lourds***

I.1.1. Définition des métaux lourds :

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse  $5 \text{ g/cm}^3$ . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse etc. [13].

D'un point de vue chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

Les métaux lourds montrés dans le tableau II 1, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbitale d insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [14].

Tableau II. 1: Classification périodique des éléments [14].

<b>Bloc S</b>												<b>Bloc p</b>						
H		<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> <b>Métaux lourds de densité &gt; 5</b> </div>																He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	<b>Bloc d</b>										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac	<b>Bloc f</b>															
Lanthanides		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Transuraniens		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr			

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

(i) Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil c'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe).

(ii) Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets néfastes pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Le terme métaux lourds, implique aussi une notion de toxicité. Le terme «éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement.

Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et l'environnement. [15].

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

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

Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène). [16]

### **II.2.1 Les sources naturelles :**

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma. [17].

### II.2.2. Les sources anthropiques :

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes [18]. Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- Activités pétrochimiques;
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment);
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations);
- Incinération de déchets;
- Produits (électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents);
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

Le tableau I.4 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement. [19].

**Tableau II.2:** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [20].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu,
Alliages et soudures	Fe
Biocides (pesticides, herbicides)	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Agents de catalyse	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Verre	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Engrais	As, Sn, Mn
Matières plastiques	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Produits dentaires et cosmétiques	Cd, Sn, Pb
Textiles	Sn, Hg
Raffineries	Cr, Fe, Al
Carburants	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

**II.3. Toxicité des métaux lourds :**

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge. La contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Représente 25 % de ces émissions dans la nature.

Tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilations de l'organisme. [21].

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité.
- leur toxicité à faible concentration.
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques. [22].

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. On peut citer comme exemple, le cas du  $Mn^{VII}$  et de l' $As^{III}$  qui sont plus toxiques que le  $Mn^{II}$  et l' $As^V$  [23]. L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des complexes [24]. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal. [25].

**II.4. Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme :**

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

**II.4.1. Effets sur l'environnement :**

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- ils sont non dégradables au cours du temps ;
- ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques. [26].

**II.4.2. Effets sur l'homme :**

Le corps humain est comparable à un grand laboratoire chimique. Chaque seconde, il y a des milliers de processus chimiques dans nos organes et cellules. Les métaux ou minéraux essentiels jouent un rôle primordial dans ces processus biochimiques (l'électrolyte et le processus enzymatique) la présence des métaux lourds dérange profondément l'équilibre biochimique de nos cellules. L'organisation mondiale de la santé,(OMS) déclarait qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale

Au niveau de la toxicité, nous pouvons résumer les principaux dangers des métaux lourds [27].

- Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels.
- Ils changent notre code génétique.
- Ils produisent des radicaux libres.
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.
- Ils causent des allergies.
- Ils endommagent les cellules nerveuses.

**Tableau II. 3 :** Effets néfastes de certains métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux [28].

Métal	Forme	Effets Ecologique	Effets sur l'homme
<b>Pb</b>	En suspension Dissous Pb <sup>2+</sup>	-Toxicité aigue dès 0,1mg/L chezles algues et poissons. - Effet sur la reproduction des poissons.	- Bioaccumulation - Saturnisme (atteinte neurophysiologique, troubles rénaux et cardio-vasculaires) - Hématopathie
<b>Cu</b>	En suspension Dissous(Cu <sup>+</sup> et Cu <sup>2+</sup> )	-Toxique à des doses inférieures à 1 mg/L. - Diminution de l'activité photosynthétique. - Altération des branchies des poissons, retard dans leur ponte.	- Gastro-entérites - Cirrhose de foie - Nécroses - Scléroses
<b>Zn</b>	Soluble Zn <sup>2+</sup> Forme Colloïdale	-Toxicité aigue pour le milieu aquatique à partir de quelques mg/L. - Perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien	- Une atteinte du système Nerveux - ZnCl <sub>2</sub> : irritation des muqueuses respiratoires et gastro-intestinales,ulcérations cutanées - ZnO : eczémas, fièvres, lésions pulmonaires à forte dose.

### II.5.Les normes en vigueur :

L'industrialisation des pays développés et en voix de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marqué sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels.

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 2003 [29] a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

Tableau II.4 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [29].

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(IV)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Concentration (mg/l)	5	0.2	0.3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

En 1985, la CEE a adopté un texte recommandant des concentrations maximales admissible dans les effluents des industries de traitement de surface, et applicables à la plupart des industries rejetant des métaux lourds (tableau I.7). Cependant une importante variabilité existe encore entre les pays européens, présentés[30].

Tableau II.5 : Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays [31].

Métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Hg	Normes
Conc (mg/l)	5	2	5	5	0.2	1	5	2	3	0.05	CEE
	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.5	0.05	France
	2	2	3	5	1	1	2	-	2	0.1	Belgique
	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	-	Allemagne
	1	1	2	2	1	1	10	-	2	0.1	Suisse

En conclusion, la pollution doit être traitée à sa source, si possible par des mesures préventives : prédire, prévenir, traiter, contrôler et développer sont des actions nécessaires à une lutte efficace contre la pollution, surtout qu'elles permettent parfois des gains sensibles de productivité.

## II.6. Caractéristiques générales des métaux lourds :

Les caractéristiques générales données ne concernent que les métaux lourds retenus dans cette étude, à savoir : le plomb (Pb), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn).

### II.6.1. Le plomb :

Le plomb est un élément métallique de symbole Pb ; il appartient au groupe (VIII B) de la classification périodique des éléments chimiques. La concentration moyenne du Pb dans la croûte terrestre est de l'ordre de 13 à 16 mg/kg.



**II.6.1.1. Toxicité :**

Le plomb est l'un des quatre métaux nocifs pour la santé (perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie, augmentation de la pression artérielle, problèmes aux reins, perturbation du système nerveux, dommages au cerveau, etc...)

[36].Le symptôme le plus marquant est le saturnisme : troubles digestifs (coliques). [32]

**II.6.1.2. Utilisations :**

Le plomb est utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et les peintures, ainsi que dans les carburants automobiles .L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie. [33]

**II.6.2 Le Cuivre :**

Le cuivre est un métal largement répandu dans la nature sa concentration moyenne dans la croûte terrestre serait comprise entre 45 et 70mg/kg selon les auteurs (Baize, 1997) elle est de l'ordre de 50 mg/kg On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite (88,8%) soit sous forme d'oxyde de sulfure. Il est particulièrement abondant dans les roches mafiques et intermédiaires. Les teneurs les plus élevées (> 80mg/kg) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens.

**II.6.2.2. Toxicité :**

Le maximum, rencontré dans les plantes, est de 15ppm . Le cuivre représente un danger quand il est présent en concentration élevée dans l'environnement. Par son action sur les racines des plantes, le cuivre altère leur développement et la perméabilité de leur membrane cellulaire causant le lessivage de certains ions ( $K^+$  ;  $PO_4^{3-}$ ) Il en résulte des effets toxiques sur les plantes et des baisses de rendement.les teneurs totales en  $Cu \leq 7ppm$  entraînent des carences cupriques et en revanche des toxicités apparaissent au-delà de 180ppm. Chez l'homme, des symptômes de toxicité aiguë se manifestent par des diarrhées, nausées, vomissements, irritations intestinales. 1gramme de  $CuSO_4$  constitue une dose mortelle ; pour plus de 44 mg/l d'eau de boisson, il y a manifestation de gastro-entérites. [34]

En raison de ses propriétés, le cuivre est utilisé dans nombreuses industries. Parmi ces industries la plus important sont: l'électrotechnique (75% de production), la production des alliages etc....

Les matériaux non ferreux les plus utilise dans les alliage du cuivre sont le zinc (laiton), l'étain (bronze), le nickel, l'or, l'aluminium, le plomb etc.... . [35]

**II.6.3. Le Zinc :**

Le zinc est un élément métallique de symbole Zn ; il appartient au groupe (IIB) de la classification périodique des éléments. Le zinc est un métal ductile, bleu gris, 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. [13 ,37].

La teneur moyenne en zinc de la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg.

**II.6.3.1. Toxicité :**

Les teneurs de Zinc dans les plantes varient entre 25-200ppm. L'excès de Zinc peut provoquer une toxicité Chez l'homme on observe une toxicité aiguë par le Zinc, mais à très forte concentration, se manifestant par des nausées, des vomissements, une rigidité musculaire et une irritation des muqueuses. [36].

**II.6.3.2. Utilisations :**

Les principaux secteurs d'utilisation étant la chimie, notamment le caoutchouc (12%) et la fabrication des piles [36]. La plus grande utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion [13]. Environ 90% du zinc est utilisé pour la galvanisation du fer. Le zinc forme des alliages comme le laiton et le bronze. De même, les composés du zinc sont employés dans le domaine (peintures, cosmétiques, plastiques, dispositifs électroniques). [37].

**II.7. Techniques de dépollution des métaux lourds :**

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (métaux lourds, substances organiques, composés minéraux). Les différentes techniques de traitement peuvent être classées en trois grandes familles. [38].

**II.7.1. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds :**

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une technique de Dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients. Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de Transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques. [38].

**II.7.2. Procédés de transfert liquide-solide :**

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption).[38].

**II.8. Electrolyse :**

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre). L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydoréduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes. [38].

**II.9. Précipitation :**

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction. [39].

Dans le traitement des eaux usées la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum. [40].

En pratique il faut tenir compte d'autres facteurs tels que :

- Le coût du réactif où sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux et où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.
- Le pH intervient dans la plus part de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux. [41].

**II.10. Echange d'ion :**

Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente.

Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage que le sont les boues. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté. Les échangeurs d'ions utilisés pour la déminéralisation des eaux de rinçage des ateliers de galvanoplastie sont les types et dans l'ordre suivant :

- ✓ échangeur cationique fortement acide à base de résine polystyrénique.
- ✓ échangeur anionique faiblement à moyennement basique à base de résine.
- ✓ polystyrénique et de préférence de structure macroporeuse. [42].

### **II.11.Adsorption :**

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé. [43].

# ***CHAPITRE III***

***Généralités sur phénomène***

***l'Adsorption***

**III.1.Introduction :**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant sur ce procédé.

**III.1.1. Définition et description générale de l'adsorption :**

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [44]. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique.

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données.

La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide.

**III.1.2. Paramètres influant sur l'adsorption :**

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. Il est important de rappeler que la capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger : surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité... Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption (sélectivité) entre les différents constituants et réduire les capacités unitaires d'adsorption (adsorption d'un composé pur).

L'humidité de l'air joue un rôle dans le cas du traitement de gaz. En effet, il y a compétition entre l'eau et le composé à adsorber préférentiellement. Ainsi, une humidité importante lors du piégeage de traces de solvant sera néfaste tandis qu'une humidité relative forte en présence d'une concentration élevée ( $C > 10 \text{ g.m}^{-3}$ ) de polluant n'aura aucun effet. [45]

### **III.2. Type d'adsorption :**

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant où les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [46].

#### **III.2.1. Physisorption :**

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure II.2) [47].

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé .
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

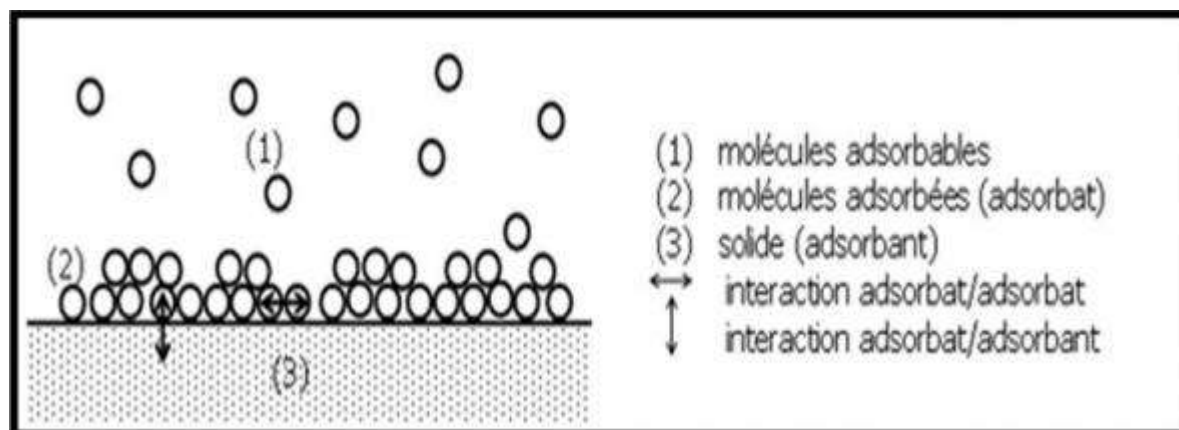


Figure III.1 : Schéma de l'adsorption physique [47].

### III.2.2. Chimisorption :

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) 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 .

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- La non-réversibilité;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats .

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [47].

### III.3. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

1)- diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).



2)- transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

3)- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [48].

### III.4. Équilibre d'adsorption sur un solide :

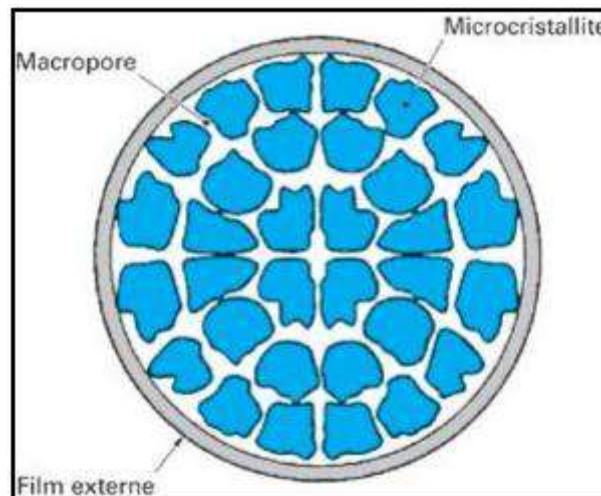
#### III.4.1. Cinétique d'adsorption :

Plusieurs processus physiques et physico-chimiques sont susceptibles de déterminer la cinétique d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

A/- Une adsorption spécifique sur les parois des pores.

B/- Des interactions plus ou moins fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.

C/- La diffusion du polluant dans le volume poreux (figure II. 2). [49, 50]



**Figure III. 2:** Structure du volume poreux d'un bon adsorbant [51].

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus diffusionnels, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

1/- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule;

2/- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbante (diffusion externe);

3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores);

4/- Fixation, complexation ou précipitation des solutés.

### **III.5. Isothermes d'adsorption :**

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant  $q_e$  ou  $X/m$  et la concentration de soluté en solution  $C_e$ .

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [52].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} = \frac{X}{m} \quad (III 1)$$

Où :

$C_0$  : concentration initiale de soluté (mg/L).

$C_e$  : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

$X$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg).

$X = (C_0 - C_e) \cdot V$  : masse d'adsorbant (g).

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

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [52].

#### **III.5.1. Modèles d'isotherme d'adsorption :**

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour d'écrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre et la concentration sous

laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

### III.5.1.1. Modèle de Langmuir :

L'équation de Langmuir [53] est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1+C_e} \quad (\text{III.2})$$

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

$q_m$  : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/L).

$b$  : constante reliée à l'énergie libre d'adsorption ( $b \propto e^{-\Delta G/RT}$ ) (1/mg) [59]. R représente la constante des gaz parfaits et T la température d'adsorption.

La relation précédente est linéarisable sous deux formes :

• Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan [60] (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b \times q_m} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (\text{III.3})$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous devons obtenir en plaçant nos points expérimentaux en coordonnées  $1/q_e = f(1/C_e)$  (forme I) ou  $C_e/q_e = f(C_e)$  (forme II), une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer  $q_m$  et  $b$ .

La théorie de Langmuir implique en fait :

- L'existence de sites définis d'adsorption.
- Une et une seule entité adsorbée par site.
- Une énergie d'adsorption constante.
- L'absence d'interaction entre molécules adsorbées.

## III.5.1.2. Modèle de Freundlich :

Freundlich avait remarqué que souvent la tension superficielle  $\sigma$  en fonction de la concentration  $C_e$  pour un corps dissous est donnée par l'équation [56]:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{avec } n > 1 \quad (\text{III.4})$$

Soit  $\sigma = f(C_e)$

En dérivant cette équation, on obtient  $d\sigma/dC_e$ , qu'on peut porter dans l'équation de Gibbs, et il vient :

$$T = K_f \cdot (C_e / R \cdot T) \cdot \alpha \cdot C_e^{\left[\frac{1}{n}-1\right]} \quad (\text{III.5})$$

D'où

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} = \frac{X}{m} \quad (\text{III.6})$$

$K_f$  et  $n$  : les constantes de Freundlich, dépendant de la nature du soluté et de l'adsorbant utilisé.

Des valeurs élevées de  $K_f$  et  $n$  traduisent une forte adsorption dans l'intervalle des concentrations étudiées. Inversement, les faibles valeurs indiquent une faible adsorption pour des faibles concentrations en soluté.

$C_e$  modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car  $q_e$  croît sans limite si  $C_e$  croît

Cette équation se différencie de la précédente (Langmuir) par le fait qu'elle ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption et qu'elle admet la possibilité d'interactions entre particules adsorbées.

La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.7})$$

Si l'équation de Freundlich est vérifiée, nous obtenons une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln K_f$ .

D'après Halsey [57].

$$k_f = \frac{q_m}{C_0^n} \quad (\text{III.8})$$

Pour atteindre la capacité maximale d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale  $C_0$  constante et des masses de charbon actif variables; ainsi  $\ln q_m$  est la valeur extrapolée de  $\ln q_e$  pour  $C=C_0$ .

### **III.6. Types d'adsorbants :**

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

#### **III.6.1. Charbons actifs :**

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus [58].

#### **III.6.2. Adsorbants minéraux :**

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

##### **III.6.2.1. L'argile :**

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbâtes.

**II.6.2.2. La zéolithe :**

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , de formule globale  $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$  où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbâtes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  mais, ils présentent une bonne sélectivité [59].

**III.6.2.3. L'alumine activée :**

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  qui conduit à un produit de composition approximative  $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ , possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  [60].

**III.6.2.4. Gel de silice :**

Les gels de silice sont préparés à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements  $\text{Si} - \text{OH}$  conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de  $300$  à  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  [61].

**III.6.3. Adsorbants à base de polymère :**

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du di vinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de di vinylbenzène, ce qui confère une porosité inter chaîne à la structure.

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des

adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  [62].

### **III.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :**

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants; la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

#### **III.7.1. La température :**

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

#### **III.7.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat :**

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber;
- De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat ;
- De sa solubilité: moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- De sa concentration.

#### **III.7.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant :**

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

##### **- Surface spécifique :**

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifiques d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

**- Structure de l'adsorbant :**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du Processus d'adsorption.

**- Polarité :**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [63, 64].

**III.8. 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'agisse toujours de séparation de composés chimiques.

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants en tonnage concernent:

- 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 [65].



**III.9. Conclusion :**

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répandus, on trouve les charbons actifs [66].

# *Partie II*

# ***CHAPITRE IV***

## ***Matériels et Méthodes***

**IV.1. Introduction :**

Les prélèvements, les expérimentations relatifs à ce mémoire ont été conduit au laboratoires pédagogiques et au laboratoire de recherche « Mathématiques et Sciences Appliquées (LMSA) » de l'université de Ghardaïa. La partie expérimentale comprend deux grands ensembles de tests : le premier concerne le prélèvement des échantillons de l'effluent industriel de la zone industrielle Bounoura de Ghardaïa et le dosage de quelques métaux lourds (Zn, Cu et Cd). Le deuxième volet consiste en une étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds suscités sur la zéolite étudiée Na-X.

**IV .1.2. Description de la zone industrielle Bounoura de la Wilaya de Ghardaïa :**

La wilaya de Ghardaïa est une subdivision administrative algérienne se trouvant dans la partie nord du Sahara algérien et englobe dans la vallée du Mzab qui fait partie du patrimoine mondial. La wilaya de Ghardaïa est située au centre de la partie Nord du Sahara algérien, elle est délimitée , au nord par la wilaya de Laghouat ; au nord-est par la wilaya de Djelfa ; à l'est par la wilaya d'Ouargla ; au sud par la wilaya de Tamanrasset ; au sud-ouest par la wilaya d'Adrar et à l'ouest par la wilaya d'El Bayadh.

Le climat de la wilaya est de type désertique chaud ; il se caractérise par un été torride, long et un hiver doux, court aux journées chaudes et aux nuits froides. La pluie est rarissime et tombe généralement en automne et en hiver. Le climat reste dominé par la chaleur, la sécheresse et les grands écarts thermiques diurnes et annuels [74]. La population de la wilaya est concentrée dans les grandes agglomérations, chef lieux des communes. La vallée du Mzab regroupe plus de la moitié de la population. En 2008, la population de la wilaya de Ghardaïa était de 363 598 habitants contre 215 955 en 1987. 6 communes dépassaient alors la barre des 30 000 habitants [74].

La wilaya de Ghardaïa est considérée comme étant un pôle commercial est économique du sud algérien. Elle comporte un tissu commercial très important et Deux grandes zones industrielles à Gourara et Bounoura ont été créées respectivement en 1969 et 1970.

La zone de Bounoura est une zone industrielle et d'activités économiques, située sur RN1, comportant des unités très importantes du type PMI/PME, ainsi qu'une Usine d'industrie lourde pour la fabrication de pipelines nommée ALFAPIPE (Ex : ANABIB) et une grande

Unité de distribution et commercialisation d'hydrocarbures de NAFTAL. Comme la région est connue pour son géologie gypseuse, de multiples unités de fabrication et de transformation du plâtre sont implantées. A signaler aussi une usine de fabrication de radiateurs et de pots d'échappement, et aussi une usine de fabrication de robinetterie en cuivre et de luxe, ainsi qu'une unité de fabrication de composants d'électricité [74]. La carte ci-après représente la zone industrielle Bounoura de Ghardaia.



**Figure IV-1** : Position de la zone industrielle de Bounoura

## **IV .2. Matériels utilisés :**

### **IV .2.1.La zéolite X :**

La zéolite utilisée est de type Na-X, de formule brute  $4,5\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 6,3\text{Na}_2\text{O} : 280\text{H}_2\text{O}$ , nous a été fourni. Elle a été synthétisée, identifiée et caractérisée au laboratoire de Mathématiques et Sciences Appliquées (LMSA) de l'université de Ghardaïa, en 2017 dans le cadre d'une thèse de Doctorat (en cours) photo1 en annexes. [67]

### **IV .2.2.Les métaux lourds étudiés :**

Les métaux lourds étudiés sont le zinc, le cadmium et le cuivre qui ont été dosés dans l'effluent industriel prélevé. Puis pour l'étude cinétique et thermodynamique, des solutions de ces mêmes métaux sont obtenus à partir des solutions aqueuses, respectives, des composés : Sulfate de zinc :  $\text{Zn}(\text{SO}_4)_3,7\text{H}_2\text{O}$ , sulfate de cadmium :  $\text{Cd}(\text{SO}_4), 8\text{H}_2\text{O}$  et sulfate de cuivre  $\text{Cu}(\text{SO}_4)_3,5\text{H}_2\text{O}$ , (photo10 , 9 et 8 en annexes).

### IV.2.3.Appareillage :

Différent matériel de laboratoire a été utilisé dans le protocole expérimental, à savoir : Balance de précision (photo 4 en annexes), bain marie (photo 3 en annexes), plaque chauffante munie d'un agitateur (photo 2 en annexes) et verreries de laboratoire.

### IV .3.Procédure expérimentale :

#### IV.3.1 .Prélèvement d'échantillons de l'effluent :

Procédure expérimentale : Des échantillons de l'effluent industriel ont été prélevés du collecteur principal de l'assainissement à la sortie de la zone industrielle de Bounoura (Ghardaïa), au mois de Mars 2019, dans des flacons en plastiques de 250 mL et acheminés au laboratoire pour le dosage des métaux lourds par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) . Ils ont été d'abord filtrés sur papier filtre afin d'éliminer les déchets organiques et les matières en suspension. pour les échantillons de l'effluent brut( photos 5 , 6 et 7en annexe). Les échantillons traités par adsorption sont obtenus en agitant 100 mL des échantillons bruts dans 0.1g de zéolite X, pendant une heure, puis le dosage des métaux Zn, Cu et Cd dans ces échantillons. Le rendement R(%) est calculé par la formule suivante :

$$R\% = \frac{(C_{initiale} - C_{finale})}{C_{initiale}} \cdot 100 \quad (VI.1)$$

$C_{initiale}$  et  $C_{finale}$  sont les concentrations en métal avant et après agitation.

L'étude est complétée par le suivi cinétique et thermodynamique de l'élimination de ces métaux préparés

#### IV .3.2.Préparation des solutions mères :

Des solutions mères de métaux lourds ont été préparées, de concentration initiale de 1 g/L desquelles les solutions diluées nécessaires pour notre étude ont été préparées. Le tableau VI-1 comprend les quantités pesées de réactif pour l'obtention des solutions mères susmentionnées.

**Tableau IV-1** : Quantités de produits utilisés pour la préparation des solutions mères à 1g/L en métaux lourds.

Réactif	Origine	Qté dans 1 L	[C] <sub>0</sub> métal (g/L)
CuSO <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O	Riedel de Haen	3.931 g	[Cu] <sub>0</sub> = 1 g/L
Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 7H <sub>2</sub> O	Riedel de Haen	4.443 g	[Zn] <sub>0</sub> = 1 g/L
Cd(SO <sub>4</sub> ), 8H <sub>2</sub> O	Merk	6.915 g	[Cd] <sub>0</sub> = 1 g/L

#### IV.4. Etude thermodynamique :

##### IV .4.1. Isothermes d'adsorption :

Plusieurs expérimentation d'adsorption sont effectuées à différentes concentrations initiales des métaux (Zn, Cu et Cd), allant de 10 à 150 mg/L à température ambiante de 25 C° et à pH neutre, entre 6 et 8, afin d'appliquer les modèles de Langmuir, Freundlich, et Temkin dans l'adsorption des métaux étudiés. On a étudié les variations de la quantité rapport X/m en fonction de la concentration adsorbée C<sub>e</sub> et les paramètres de chaque modèle ont été déterminés.

La linéarisation est appliquée en utilisant les équations relatives de chaque modèle susmentionné.

##### IV.4.2. Détermination des grandeurs thermodynamiques :

On a effectué plusieurs extractions de métaux lourds contenus en solutions de 100 mg/L dans 0.1 g de zéolite, à différentes températures, La température a été variée de 15 à 45 °C. Celle-ci a été ajustée à l'aide d'un bain marie. Dans chaque cas, la constante d'adsorption K<sub>d</sub> a été mesurée et les grandeurs thermodynamiques, telles que : enthalpie libre (ΔG°), enthalpie (ΔH°) et entropie (ΔS°) ont été évaluées, pour chaque métal,

#### IV.5. Etude de la cinétique de l'adsorption :

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre ont été appliqués dans l'étude cinétique de l'adsorption des trois métaux lourds. A cet effet, plusieurs extractions des métaux étudiés ont été effectuées en variant les concentrations initiales en métal, dans des intervalles de temps variables. Dans chaque essais, on mesure les

concentrations au temps  $t$  ( $C_t$ ) et on déduit les quantités adsorbées ( $Q_t$ ), les paramètres de chaque modèle sont tirés à partir des représentations graphiques.



# ***CHAPITRE V***

## ***Résultats et discussion***

### V-1 Introduction

Le présent chapitre reporte les résultats et leurs discussions, concernant l'étude de l'élimination, des métaux lourds : zinc, cuivre et cadmium, par une zéolithe FAU de type Na-X. Ces métaux sont contenus dans un effluent industriel prélevé de la zone industrielle de Bounoura (W- Ghardaïa).

Afin de comprendre l'aspect et le type du phénomène d'adsorption des dits métaux, on a procédé aussi à une étude thermodynamique et cinétique du processus d'adsorption des métaux étudiés par la zéolithe mentionnée.

La zéolithe Na-X nous a été fournie par le laboratoire de recherche « laboratoire de mathématique et sciences appliquées LMSA » de l'université de Ghardaïa. Celle-ci a été synthétisée, identifiée et caractérisée, en 2017 dans ce laboratoire [67].

### V-2 Elimination des métaux lourds de l'effluent industriel

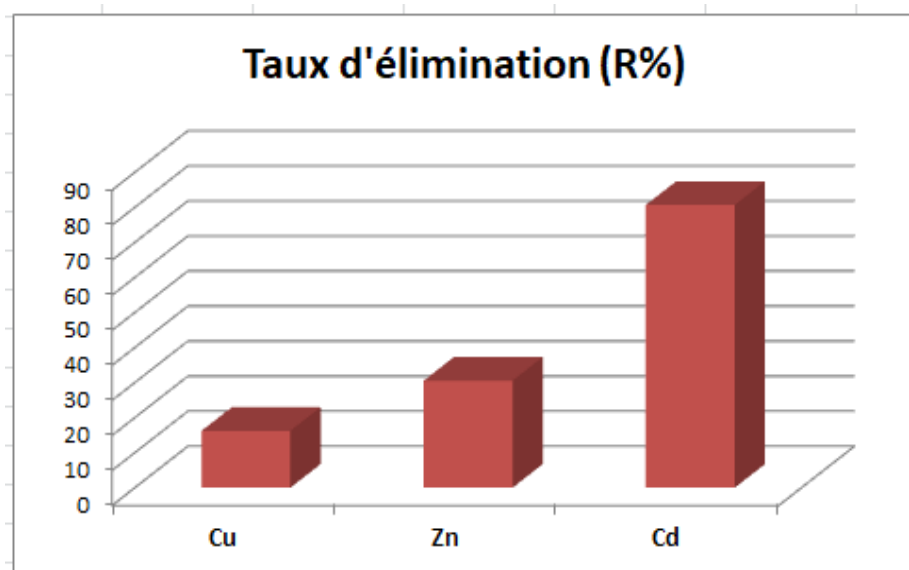
Les résultats montrent que le cadmium est le métal le mieux éliminé par la zéolithe, son rendement d'élimination est de 80%, le zinc vient dans la deuxième position avec un rendement d'élimination de 30.5% et enfin le cuivre d'un rendement d'élimination de 16.22%, La rendement élevé relatif au cadmium peut être expliqué par les faibles concentrations dans l'effluent brut. Les résultats des concentrations initiales et finales ainsi que les rendements sont dressés dans le tableau 1 ci-dessous.

**Tableau V.1 :** Valeurs des concentrations initiales et finales de Cu, Zn et Cd dans l'effluent avant et après traitement.

Métal	[C] <sub>0</sub> (mg/L)	[C] <sub>f</sub> (mg/L)	Normes (mg/L)	Taux d'élimination (%)
Cu	4.377	3.667	<1	16.222
Zn	0.917	0.637	<2	30.545
Cd	0.397	0.077	<0.1	80.672

D'autre part les concentrations des métaux dans le rejet industriel brut dépassent les normes requises par la réglementation Algériennes (Décret exécutif n° 09-209 ) [68] notamment pour le Cu et le Cd et elle est conforme pour Zn.

L'histogramme de la figure 1 représente la comparaison entre les taux d'élimination des différents métaux.

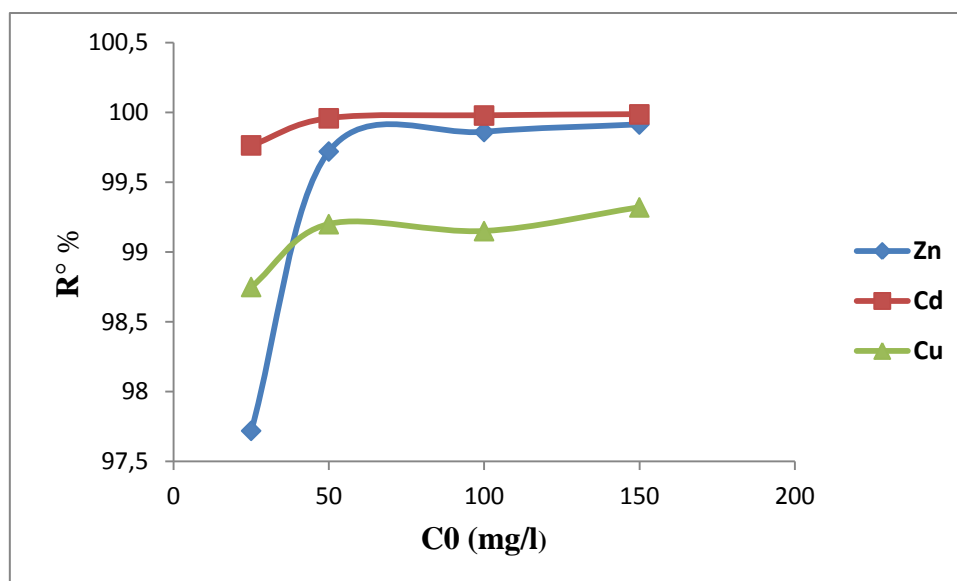


**Figure V.1** : Comparaison entre les taux d'élimination des différents métaux.

### V-3 Elimination des métaux lourds dans des solutions pré-préparées

Malgré la grande capacité d'élimination de la zéolite des polluants, vu sa surface spécifique importante grâce aux pores qu'elle contient, les résultats d'élimination des métaux visés n'apparaissent pas clairement, du moment que ces derniers sont en compétition avec d'autres métaux ainsi que d'autres polluants dans l'effluent, tel que : nitrates, nitrites, matières organiques, matières en suspension ... etc. Afin d'avoir une idée sur la capacité d'élimination individuelle des métaux étudiés, c'est-à-dire, lorsqu'ils sont les seuls constituants dans la solution aqueuse, nous avons procédé à préparer des solutions de concentrations initiales de chaque métal variant de 25 à 150 mg/L contenues dans 100 mL d'eau pure et l'agiter dans 0.1g de zéolite, pendant une heure à température ambiante.

Les rendements d'élimination sont représentés dans la figure 2 suivante. D'après ces résultats, on constate que le pouvoir d'élimination de la zéolite se multiplie énormément par rapport à celui lorsque les métaux sont ensemble, il atteint jusqu'à 99.99% dans le cas du cadmium et 99.8% pour le zinc. D'une autre part, il stagne à une valeur bien déterminée lorsque la concentration de départ en métal dépasse les 100 mg/L, celle-ci est considérée comme étant la concentration d'équilibre.



**Figure V.2** : Rendements d'élimination des métaux à différentes concentrations initiales, lorsqu'ils sont les seuls constituants de la solution

#### V-4 Etude thermodynamique de l'adsorption

##### V-4-1 Modélisation des isothermes d'adsorption

La connaissance de la nature des isothermes du phénomène d'adsorption est d'une utilité très importante, elle donne une idée globale sur l'aspect de l'adsorption et le mode de contact adsorbat-adsorbant, par exemple s'il s'agit d'une simple monocouche ou de plusieurs couches...

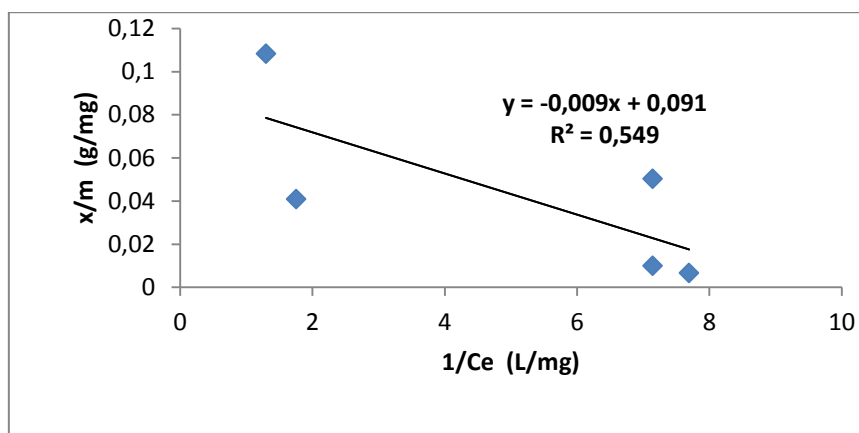
Dans cette étude, nous avons essayé de linéariser les modèles des isothermes les plus utilisés en pratique telle que celui de Langmuir, Freundlich et Temkin en appliquant leurs modèles à l'adsorption du zinc, cuivre et cadmium sur la zéolite X.

L'étude consiste à faire plusieurs cas d'extraction en solution aqueuse de 100 mL, à température constante (25 °C) et à varier la concentration initiale en métal puis l'agiter avec la zéolite X (0.1 mg). A chaque essai, on mesure la quantité adsorbée en termes de X/m et de l'étudier en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$ . Le tableau 2 comporte les résultats globaux de cette étude.

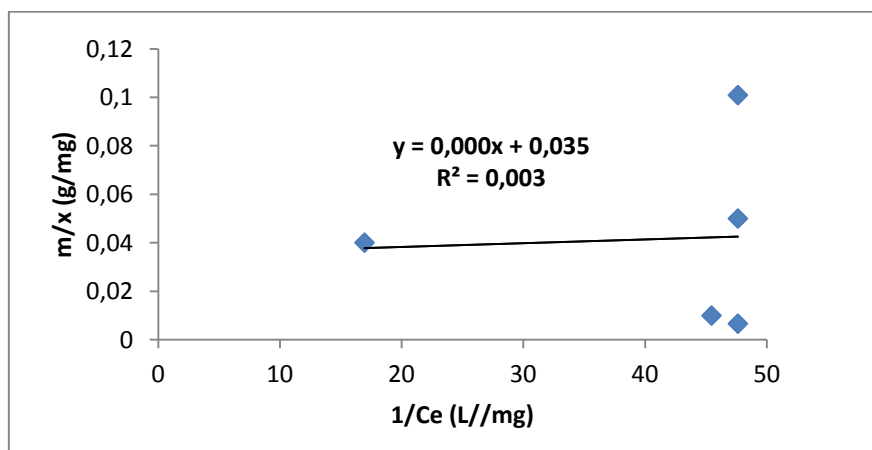
Tableau V.2 : Résultats de l'étude cinétique d'adsorption de Zn, Cu et Cd sur Zéolite

Métal	C0 (mg/L)	Ce (mg/L)	X/m (mg/g)	m/X (g/mg)	1/Ce (L/mg)	Ln(X/m)	Ln(Ce)
Zn	10	0,77	9,23	0,10098	47,619	0,99577	-1,6778
	25	0,57	24,43	0,04093	1,75439	1,38792	-0,2441
	20	0,14	19,86	0,05035	7,14286	1,29798	-0,8539
	100	0,14	99,86	0,01001	7,14286	1,99939	-0,8539
	150	0,13	149,87	0,00667	7,69231	2,17571	-0,8861
Cd	10	0,097	9,903	0,10098	47,619	0,99577	-1,6778
	25	0,059	24,941	0,04009	16,9492	1,39691	-1,2291
	20	0,021	19,979	0,05005	47,619	1,30057	-1,6778
	100	0,022	99,978	0,01	45,4545	1,9999	-1,6576
	150	0,021	149,979	0,00667	47,619	2,17603	-1,6778
Cu	10	1,3	8,7	0,11494	0,76923	0,93952	0,11394
	25	0,2	24,8	0,04032	5	1,39445	-0,699
	20	0,51	19,49	0,05131	1,96078	1,28981	-0,2924
	100	1,25	98,75	0,01013	0,8	1,99454	0,09691
	150	4,02	145,98	0,00685	0,24876	2,16429	0,60423

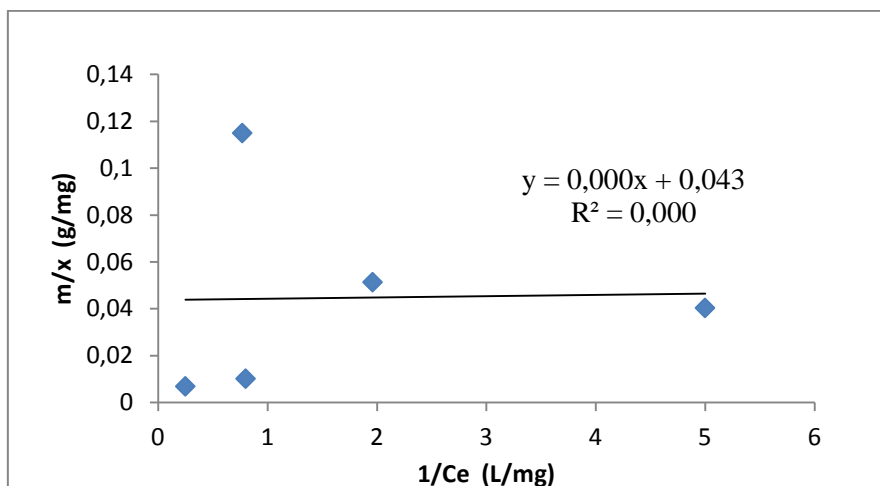
1- Application du modèle de Langmuir.



a : Isotherme de langumir pour Zn



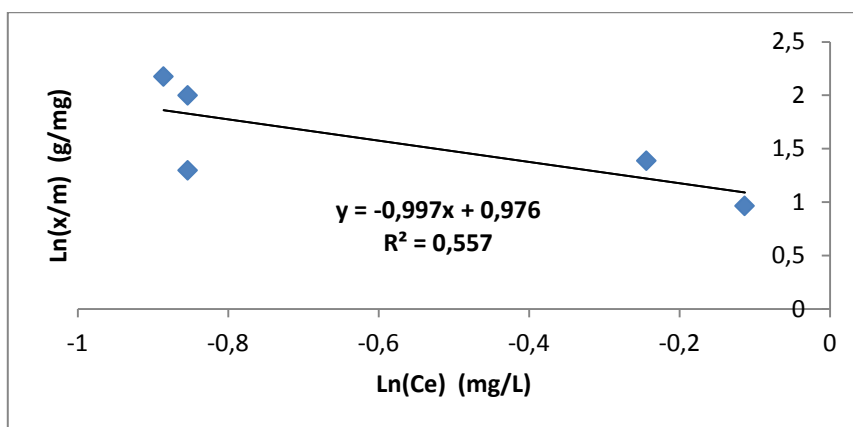
b : Isotherme de Langmuir pour Cd



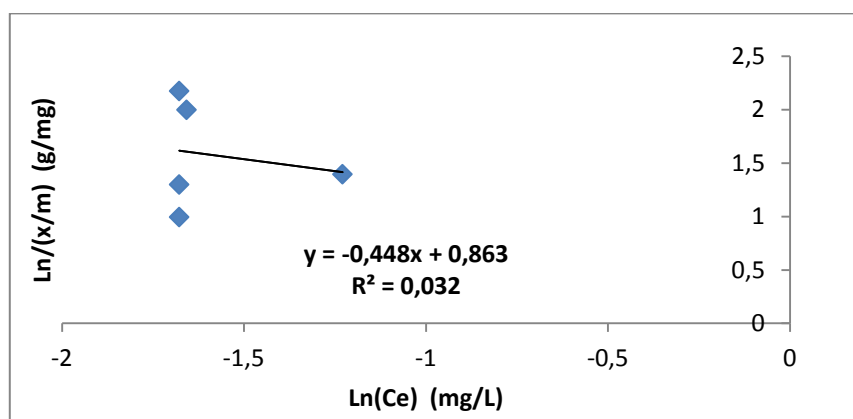
c : Isotherme de Langmuir pour Cu

Figure V.3 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Zn, Cu et Cd sur la zéolite X

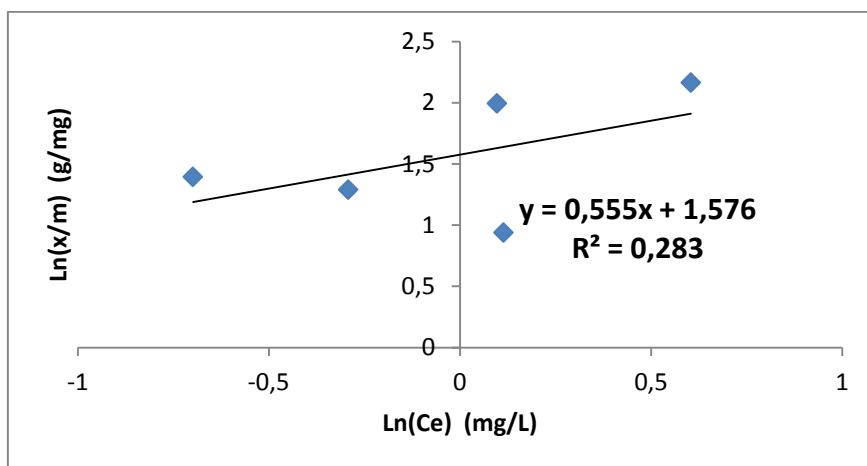
2- Application du modèle de Freundlich



a : Isotherme de Freundlich pour Zn



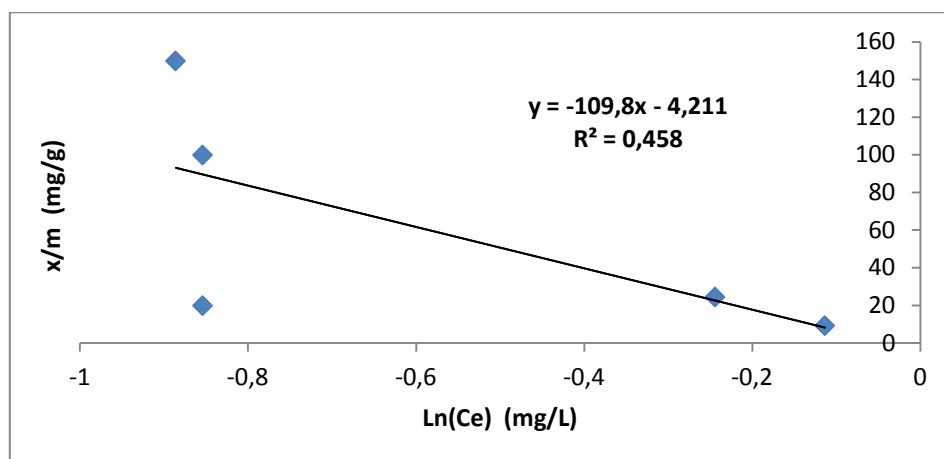
b : Isotherme de Freundlich pour Cd



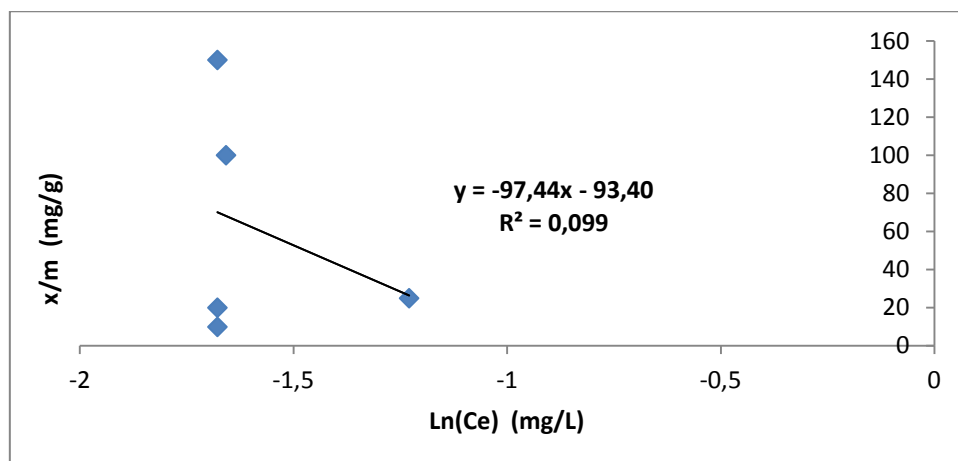
c : Isotherme de Freundlich pour Cu

Figure V.4 : Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Zn, Cu et Cd sur la zéolite X

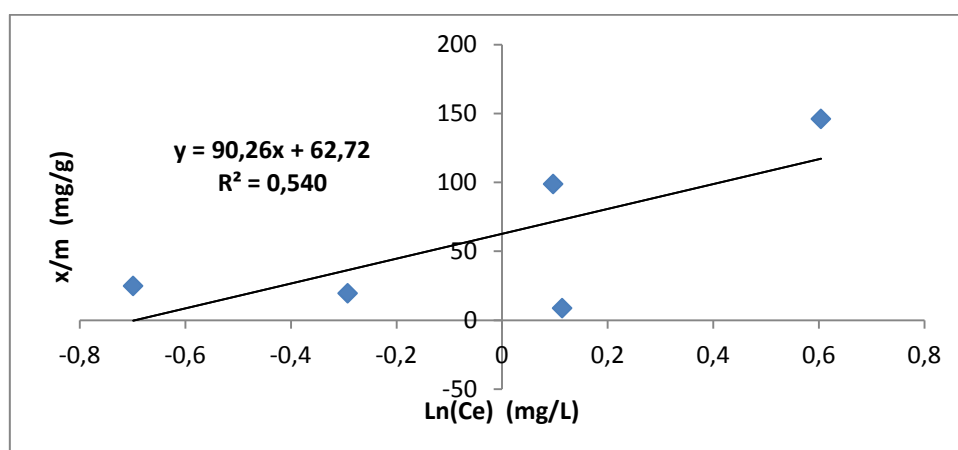
3- Application du modèle de Temkin



a : Isotherme de Temkin pour Zn



b : Isotherme de Temkin pour Cd



c : Isotherme de Temkin pour Cu

Figure V.5 : Application du modèle de Temkin pour l'adsorption de Zn, Cu et Cd sur la zéolite X



Les résultats montrent que d'après les valeurs de  $R^2$  calculés après linéarisation des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, le modèle de Freundlich est plus représentatif de l'adsorption du zinc ( $R^2=56\%$ ) et le Cadmium ( $R^2=28\%$ ) tandis que pour le cuivre, il est mieux représenté par l'isotherme de Temkin. Les modèles linéaires sont représentés dans les figures: Figure 3, 4 et 5 et les modèles d'équation linéaires et les paramètres de chaque modèle sont récapitulés dans le tableau 3 suivant.

**Tableau V.3** : Paramètres des modèles d'adsorption

métaux	paramètres de Langmuir			paramètres de Freundlich			paramètres de Temkin		
	1/a	1/ab	$R^2$	Lnk	1/n	$R^2$	B ln A	B	$R^2$
Zn	0,009	0,091	0,549	-0,0997	0,976	0,557	-109,8	-4,211	0,458
Cd	0	0,035	0,003	-0,448	0,863	0,032	-97,44	-93,4	0,099
Cu	0	0,043	0	0,555	1,576	0,283	90,62	62,72	0,54

#### IV-4-2 Grandeurs thermodynamique de l'adsorption

L'étude thermodynamique du processus d'adsorption permet de déterminer la nature de celle-ci, s'il s'agit d'un phénomène purement physique (physisorption) ou d'une réaction chimique dans laquelle il y a formation de liaisons entre adsorbant-adsorbé, il s'agit dans ce cas d'une chimisorption. Cela dépend de la valeur des énergies d'interactions mises en jeu.

Dans cette partie, nous avons calculés les valeurs des grandeurs thermodynamiques en termes d'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ), d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ), et d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ).

Les valeurs du coefficient d'adsorption  $K_d$  qui représente la quantité adsorbée ( $C_{ad}=C_0-C_e$ ) par rapport à celle de l'équilibre  $C_e$  à différentes températures (dans notre cas 15, 25, 35 et 45 °C), et de représenter  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  sous forme d'un modèle linéaire (équation ci-après) qui nous permet de déduire l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ).

(V.1)

$$\ln k_d = -\Delta H^\circ \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

$$\frac{\Delta G}{RT} = \text{Ln}k_d \tag{V.2}$$

L'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ) est déduite à partir de l'équation ci-dessous

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T. \Delta S^\circ \tag{V.3}$$

Les résultats des modèles linéaires sont représentés dans les figures suivantes

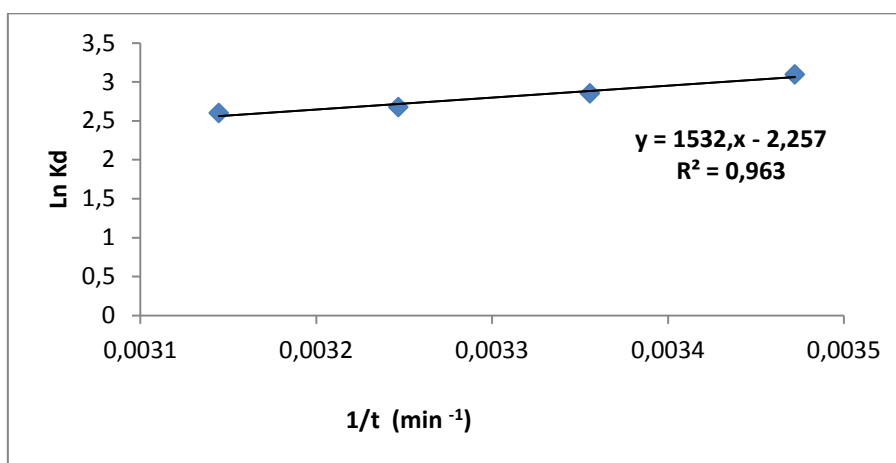


Figure V.6 : Détermination des grandeurs thermodynamiques pour Zn

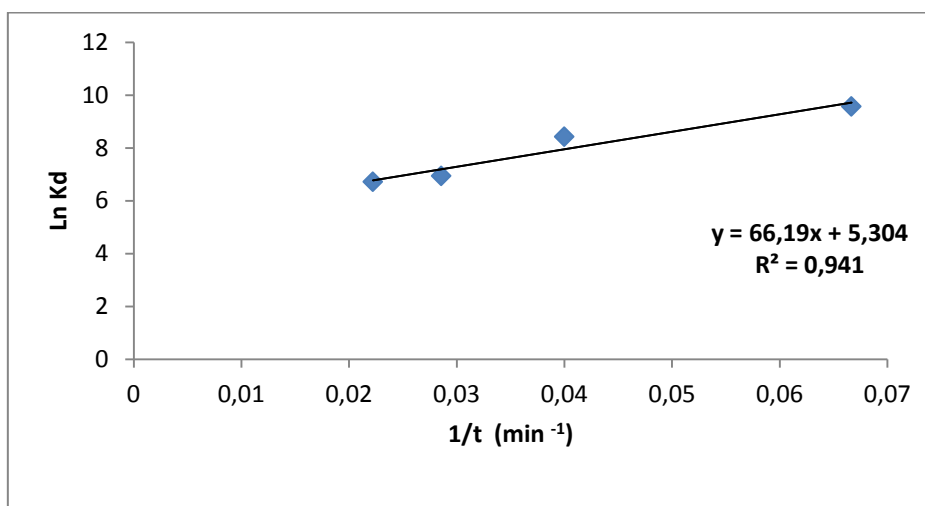


Figure V.7 : Détermination des grandeurs thermodynamiques pour Cd

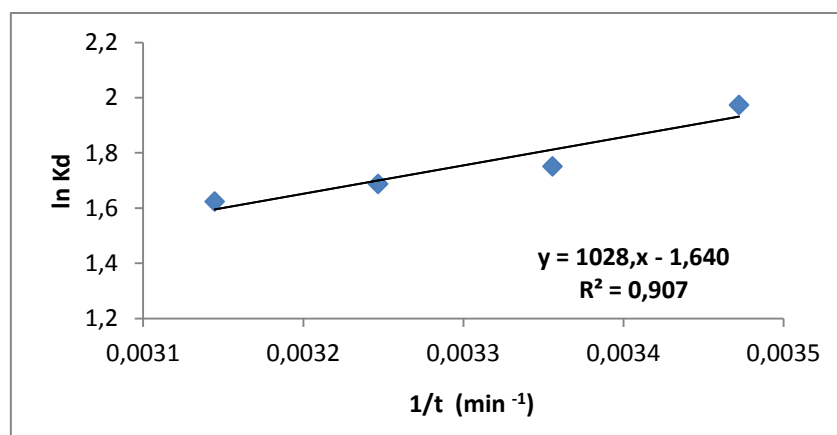


Figure V.8 : Détermination des grandeurs thermodynamiques pour Cu

D’après les trois les figures (6,7 et 8) en remarque que les modèles thermodynamiques ont de bons coefficient de corrélation  $R^2$  , qui permettent de prédire avec un succès les grandeurs thermodynamiques. Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau 4 suivant. Les faibles valeurs des  $\Delta G^\circ$  indiquent qu’il s’agit d’un phénomène de physisorption pour tous les métaux.

Tableau V.4 : Grandeurs thermodynamique.

Métal	Grandeurs Thermodynamique		
	$\Delta H^\circ$ (KJ/mole)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mole/K)	$R^2$
Zn	12,74	-0,019	0,96
Cu	-8,52	-0,014	0,91
Cd	0,55	0,044	0,94

T (°C)	$\Delta G^\circ$ (Zn) (KJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (Cu) (KJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (Cd) (KJ/mol)
15	13.025	-8.31	-0.11
25	13.215	-8.17	-0.55
35	13.405	-8.03	-0.99
45	13.595	-7.89	-1.43

## IV-4 Etude de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer l'ordre cinétique du phénomène d'adsorption, on a procédé à faire plusieurs extractions des métaux lourds préparés à différentes concentrations initiales  $C_0$  (25, 50 et 100 mg/L) et de mesurer la concentration finale après agitation de ces solutions au temps  $t$  (30, 90, 120 et 150 mn), notée  $C_t$ . La cinétique du 1<sup>er</sup> ordre consiste à étudier la variation de  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps, et celle du 2<sup>ème</sup> ordre, on étudie  $t/Q_t$  en fonction du temps. Les figures 9 représentent ces variations.

On remarque que le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre est le plus représentatif pour l'adsorption de tous les métaux. Le tableau 5 récapitule les modèles d'équations et les paramètres cinétiques de l'adsorption des métaux étudiés.

Métal	Temps	1 <sup>er</sup> ordre			2 <sup>ème</sup> ordre		
		A	B	R <sup>2</sup>	A	B	R <sup>2</sup>
Zn	25	-0,016	-2,193	0,813	0,05	-0,533	0,966
	50	0,008	-1,287	0,59	0,04	-0,055	0,997
	100	-0,002	-0,366	0,031	0,01	0,002	0,999
Cd	25	0,006	-3,206	0,625	0,032	0,481	0,933
	50	0,001	-3,397	0,103	0,02	0	1
	100	-0,004	-3,889	0,873	0,01	0	1
Cu	25	-0,001	1,6	0,963	0,052	0,146	0,999
	50	0,001	1,139	0,836	0,021	0,01	1
	100	-0,009	1,192	0,771	0,01	0,011	1

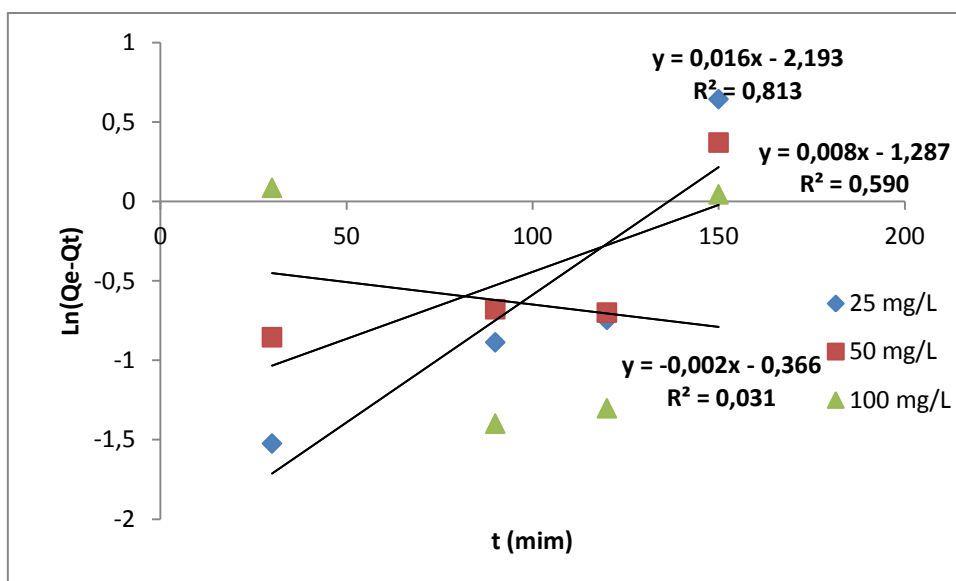


Figure V.9 : modèle cinétique du 1er ordre pour Zn

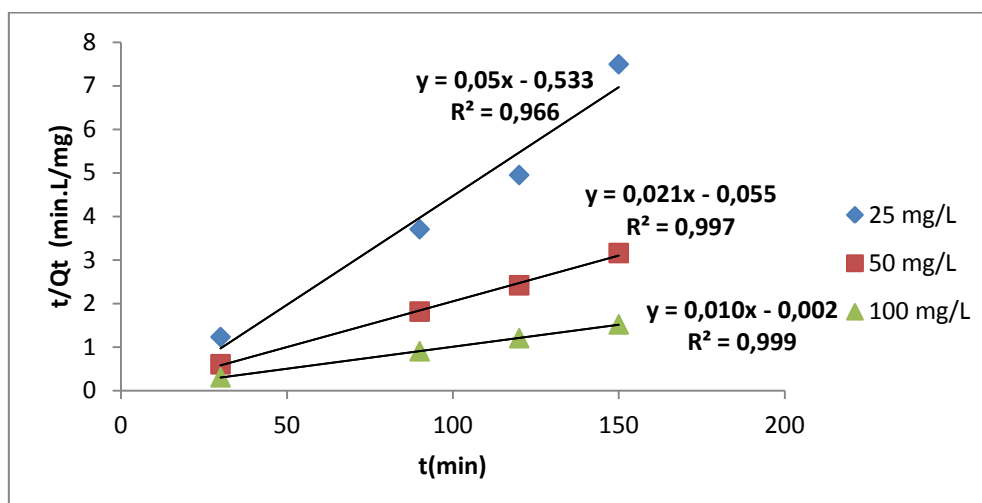


Figure V.10 : modèle cinétique du 2eme ordre pour Zn

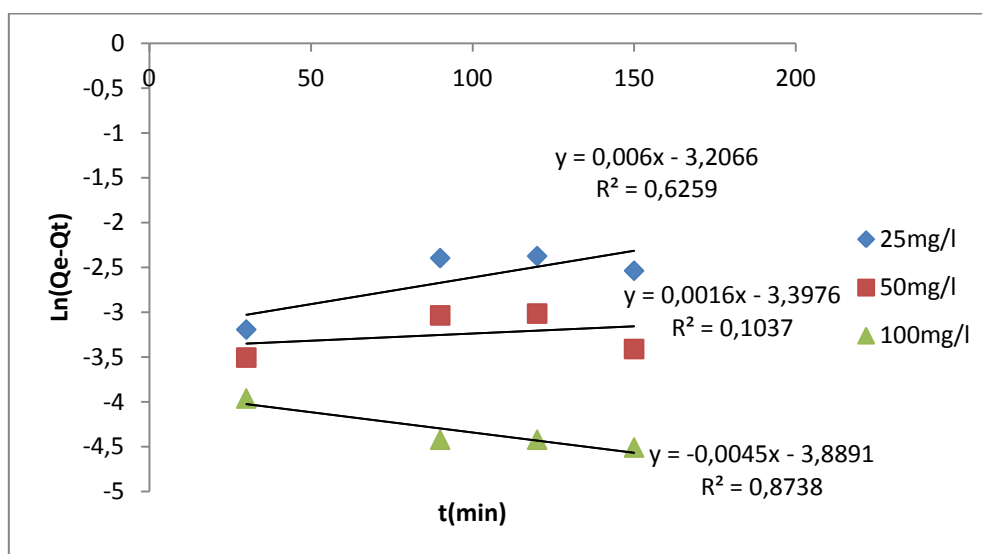


Figure V.11 : modèle cinétique du 1er ordre pour Cd

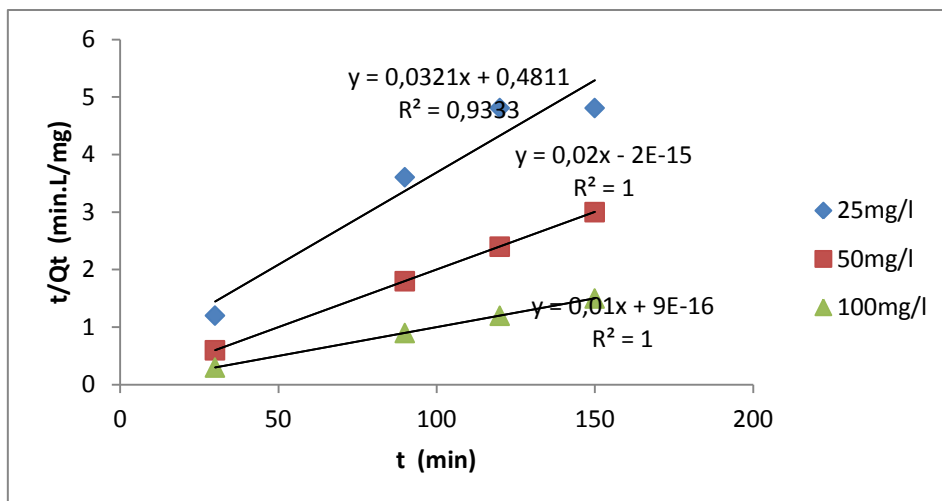


Figure V.12 : modèle cinétique du 2eme ordre pour Cd

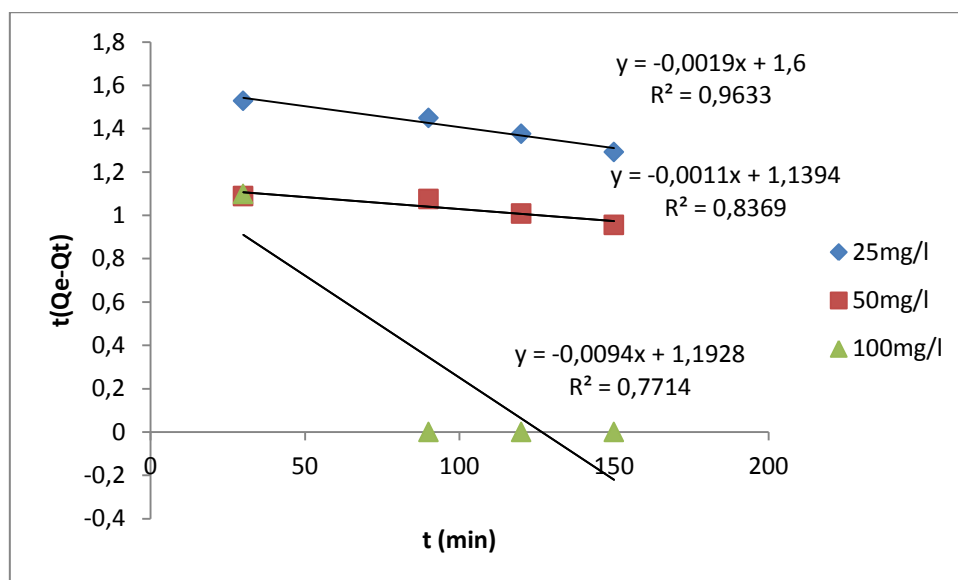


Figure V.13 : modèle cinétique du 1er ordre pour Cu

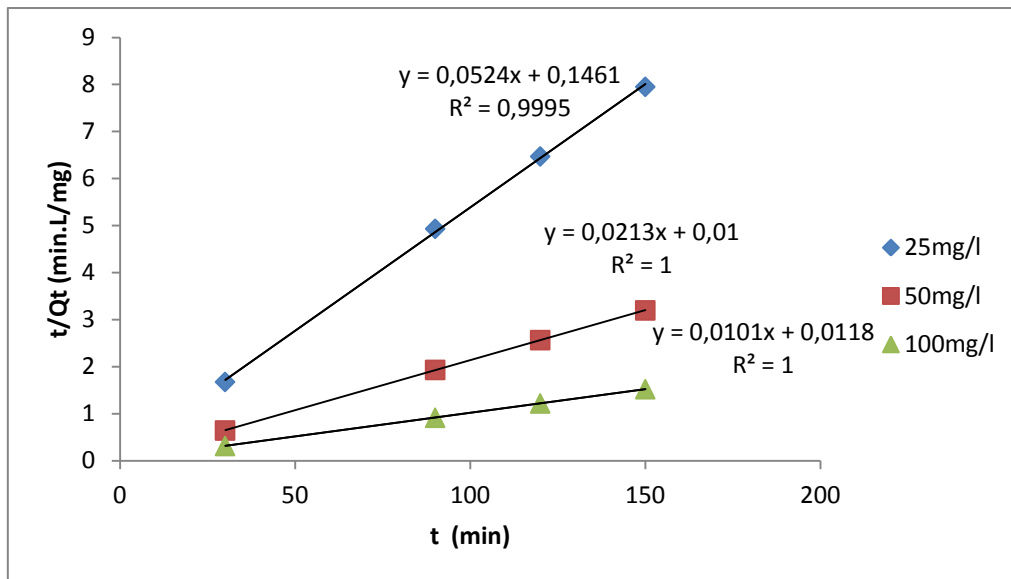


Figure V.14 : modèle cinétique du 2eme ordre pour Cu

## Conclusion générale

Dans ce travail on a traité un effluent industriel de la zone industrielle de Bounara (W. Ghardaia) par une zéolite X. Le but c'est d'éliminer quelques métaux lourds (Zn, Cu et Cd). Les concentrations de ces métaux dans le brut dépassaient les normes requises par les rejets des effluents industriels, la Zéolite a éliminé de 16 à 80% de ces polluants après traitement.

Afin d'étudier le processus d'élimination de ces métaux et sa nature, nous avons procédé à faire des extractions pour des solutions aqueuses pré-préparées dont le métal est le seul constituant.

Une étude thermodynamique et cinétique ont été conduites. L'étude thermodynamique a montré que les processus d'adsorption sont exothermiques et leurs énergies sont faibles ce qui permet de conclure qu'il s'agit d'une physisorption. Les isothermes les plus adaptés sont ceux de Freundlich et Temkin.

L'étude cinétique révèle que le processus d'élimination suit une loi cinétique du pseudo-deuxième ordre.

Les taux d'éliminations sont très élevés, lorsque les métaux sont les seuls constituants de la solution, ils atteignent dans certains cas plus de 99%.

On conclut que les Zéolites sont qualifiées en tant que « tamis moléculaires » sont très efficaces pour l'élimination des polluants, notamment les métaux lourds de plus elles sont d'utilisations pratiques facile et non coûteuse.

On recommande de bien élargir l'étude à d'autres métaux et de faire des essais de traitements des effluents industriels pollués par les métaux lourds à l'échelle pilote puis à l'échelle industrielles.



## Références bibliographiques

- [1] Michel GUISET et Fernando RAMOA RIBEIRO, les zéolithes, un nano monde au service de la catalyse, , France .
- [2] Zalfa NOUR. Thèse de doctorat, Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des Matériaux Nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques. 2011. Ecole nationale supérieure de chimie de montpellier
- [3] A.F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm, **18** (1756) 120.
- [4] A. Dwyer, An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, Wiley, Chichester, 1988.
- [5] Handbook of zeolite science and technology [archive],
- [6] Faujasite. Handbook of Mineralogy.
- [7] Scherzer, Julius (1989). "Octane-Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects". *Catalysis Reviews*. **31** (3): 215.
- [8] A1 USA US20020178914 A1, Timothy Golden, "Process for reducing the level of carbon dioxide in a gaseous mixture", 2002.
- [9] W. J. Mortier and International Zeolite Association. Structure Commission. Compilation of extra framework sites in zeolites. Butterworth & Co.(Publishers) (1982).
- [10] M. Iwamoto. «Air pollution abatement through heterogeneous catalysis.» In A. Corma , F. V. Melo, S. Mendioroz and J. L. G. Fierro, editors, «12th International Congress on Catalysis, Proceedings of the 12th ICC,» volume 130 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, 23–47. Elsevier (2000).
- [11] W. Hölderich and H. van Bekkum. «Chapter 18 zeolites and related materials in organic syntheses. brønsted and lewis catalysis.» In P. J. H. van Bekkum, E.M. Flanigen and J. Jansen, editors, «Introduction to Zeolite Science and Practice,» *Surface Science and Catalysis*, 821–910. Elsevier (2001).
- [12] Marie Je\_roy. Simulation moléculaire des propriétés des zéolithes cationiques : Propriétés thermodynamiques et propriétés structurales. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2010.
- [13] Arris S.(2008) « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céréale » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.
- [14] Bensaha S. (2010) « La décontamination des eaux usées sur un support naturel» Mémoire de magister de l'université de Tlemcen-Algérie.

- [15] Dung Huynh T. (2009). « Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore tellurique » Thèse de doctorat de l'université de Paris Est- France.
- [16] Krupka. K.M. (1999). Understanding variation in partition coefficient,  $K_d$ , Values. Environmental protection Agency.
- [17] AFNOR, Prélèvement et dosage du plomb dans les aérosols. Paris- (1988).
- [18] Weiss, D., Shotyk, W., Kempf, O. (1999). Archives of Atmospheric Lead Pollution. Natur Wissenchaften.
- [19] Bouktah H. (2008). « Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbants » Mémoire de magister en chimie de l'université de Skikda-Algérie.
- [20] Othmer K. Encyclopaedia of Chemical Technology, 4e éd, vol. 15. New York, Wiley Interscience Publ., (1995), 69-157.
- [21] Gadras C. (2000) « Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du Plomb et du Zinc dans le sol et un sédiment en domaine routier » Thèse de doctorat de l'université de Pau et des pays de L'Adour - France .
- [22] Crine M, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Tribune de l'eau, N° 561 (1993) 3-19.
- [23] Geldmacher-von Mallinckrodt M, Acute metal toxicity in humans, In: Metals and their compounds in the environment, Edit Merian E., VCH, Weinheim, Germany, (1991) 481- 489.
- [24] Morgan J. J. and Stumm W, Chemical process in the environment, Edit Merian E, VCH, Weinheim, Germany, (1991) 67-103.
- [25] Sanders B. M Jenkins K. D; Sunda W. G and Costlow J. D, Free cupric ion activity in sea water : Effects on methallothionein and growth in crab larvae, science, N° 222 (1983) 53-55.
- [26] Belaib F. (2006). « Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.
- [27] Bekaert E. (2004). « Gestion des chlorures des métaux lourds stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrificateur silicate » Thèse de doctorat de l'université de Lille- France.
- [28] EL ASRI S. (2009). « Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales » Thèse de doctorat de l'université de Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc.
- [29] Directif exécutive N°93-160 Du 10 Juillet 1993 règlement des rejets effluents liquides industriels.
- [30] Benguella B. (1999). « Elimination du cadmium en solution aqueuse par un matériau biosorbant : la chitine » Thèse de Magister de l'université de Tlemcen-Algérie.

- [31] Belkhouche N. (2006). « Extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée des métaux lourds de extractants organophosphores synthétisés sous irradiation micro-ondes Etude de l'effet synergique » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [32] Dhaou-Eldjabine K. (2005). « Evaluation et comportement des métaux lourds dans les sols a vocation agricole et végétation naturelle soumis a une pollution atmosphérique » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.
- [33] M.Gérard M.(2001). «Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé » office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- [34] Dhaou-El-Djabine K.(2005).« Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd– Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols a vocation agricole et a végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique » Thèse de Magister de l'université de Mentouri de Constantine - Algérie.
- [35] Amirouche L.(2011).«Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II),du zinc(II) et des polyphénols par la bentonite sous l'effet des irradiations micro-ondes»
- [36] .Benmeddah B.(2007). « Intercalation de la bentonite Algérienne par un tensionactif cationique application à l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuse » mémoire d'ingénieur en chimie de l'université de Tlemcen- Algérie.
- [37] Rocher V.(2008).« Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétiques » Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie Paris-France.
- [38] S. Z. Mohammadi, M. Ali. Karimi, Daryoush Afzali, Fatemeh Mansouri, Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation, *Desalination*. 262 (2010) 86-93.
- [39] F. Lecheb, Extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes: essai d'incorporation dans une creme cosmetique de soin, Thèse de Magister de l'Université de M'hamed Bougara-Boumerdes, (2009-2010).
- [40] O. Gerçel, H. F. Gerçel, Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chemical Engineering Journal*. 132 (2007) 289-297.
- [41] A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis, H. M. H. Gad, A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 235 (2004) 1-10.
- [42] A. A. El-Hedawy, Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass, *Applied Surface Science*. 252 (2005) 287-295.

- [43] J. M. Ramos, R. Arana, R. R. Mazzoco, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto black stone cherries prepared by chemical activation, *Journal of Hazardous Materials*. 180 (2010) 656-661.
- [44] P. Wuithier, *Raffinage et génie chimique*, Édition Technip. Paris, 1972.
- [47] C.E. Chitour, *Physico-chimie des surfaces*, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O.P.U. Alger. (1992).
- [48] E. Koller, *Aide-mémoire Génie chimique*, 2ème Edition DUNOD. Avril (2005) 364-366.
- [49] I. Zkinaly, J. Dekany, *Chem. Soc, Farady Trans.* (1989) 1-85.
- [50] C. Faur-Brasquet, Z. Reddad, K. Kardirvelu, P. Le Cloirec, Modeling the adsorption of metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) onto ACCS using surface complexation models, *Applied Surface Science*. 196 (2002) 356-365.
- [51] J. P. Chen, M. Lin, Surface charge and metal ion adsorption on H-type activated carbon: Experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach, *Carbon*. 39 (2001) 1491-1504.
- [52] *Technique de l'ingénieur*. J1092. [www.technique-ingenieur.fr](http://www.technique-ingenieur.fr).
- [53] R. Desjardins, *Le traitement des eaux*. 2ème Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. (1990).
- [54] F. Edeline, *L'épuration physico-chimique de l'eau*. 4ème Edition, CEBDOC Tec & Doc, Paris. (1998).
- [55] I. Langmuir, Modeling of adsorption, *Phys. Rev.* 6 (1915) 78-80.
- [56] D. Mohan, K.P. Singh, Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, *Water Research*. 36 (2002) 2304-2318.
- [57] Barka, Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, *Mémoire de fin d'étude*, Université Mentouri à Constantine. (2004).
- [58] H. Freundlich, An adsorption in solution. *Z.Physik. Chem.* 57(1906) 385-471.
- [59] G.D. Halsey, The role of surface heterogeneity, *Advances Catalysis*. 4 (1952) 259-269.
- [60] Fiani, Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, *Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur*, INPG-EMSE. Saint-Etienne. France. (2000).
- [61] Barrer, *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*, Academic Press. 1978.
- [62] *Industrial alumina chemicals*, ACS Mono graph. 184 (1986).

- [63] C. Moreno-castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materials, (2004) 42, 83, 94.
- [64] L. Robert, F. Dardel, Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés. (1988).
- [65] Degremonts , Memoto-Technique de l'eau, Lavoisier et Documentation. (1989).
- [66] C. E. Chittour, Physicochimie des surface : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, (2008) 415-17.
- [67] Bahaz H, Hadj Seyd A, Moulai K, Aggoun M.S. Synthetisis and characterisation of nanomaterial: zeolite (FAU) and study of its elimination capacity of chromium, from an industrial effluent. The second International Symposium Medicinal Plants and Materials MPM 2019.
- [68] Décret exécutif n° 09-209 du 17 Jomada Ethania 1430 correspondant au 11 juin 2009 fixant les modalités d'octroi de l'autorisation de déversement des eaux usées autres que domestiques dans un réseau public d'assainissement ou dans une station d'épuration.
- [45] [http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Charbon\\_actif&oldid=75679853](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Charbon_actif&oldid=75679853).
- [46] <http://www.lenntech.fr/adsorption.htm>.
- [69] <https://www.universalis.fr/encyclopedie/zeolites/1-structure-des-zeolites/>
- [70] <https://en.wikipedia.org/wiki/Faujasite>
- [71] Faujasite. Mindat.
- [72] Jump up to: **a** Faujasite Mineral Data. Webmineral.
- [73] <https://www.techniques-ingenieur.fr/>
- [74] [https://fr.wikipedia.org/wiki/Wilaya\\_de\\_Ghardaia](https://fr.wikipedia.org/wiki/Wilaya_de_Ghardaia).



Photo 1 : zéolite X en poudre



Photo 2 : Agitation de la solution dans la zéolite



Photo 3 : Bain marie



Photo 4: Balance de précision



Photo 5 : Centrifugeuse



Photo 6 : échantillon de brut et de brut traité



Photo 7 : étalonnage de l'appareil SAA



Photo 8 : sulfate de cuivre

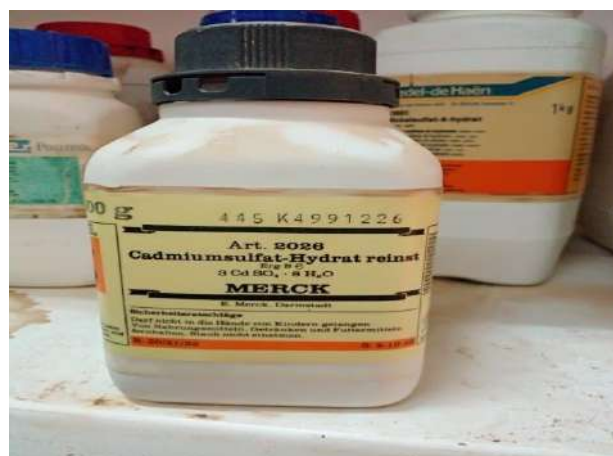


Photo 9: sulfate de cadmium





Photo 10: sulfate de zinc

## Résumé :

Les rejets industriels issus des industries chimiques ou pétrochimiques, en particulier les eaux de lavages utilisées dans les raffineries sont trop chargées en métaux lourds et peuvent nuire à l'environnement et à la santé humaine si elles ne sont pas traitées.

Plusieurs procédés sont utilisés pour éliminer les métaux lourds des eaux polluées. L'adsorption par des matériaux méso poreux est un moyen très adéquat pour le traitement et l'élimination des métaux lourds, de raison de son efficacité, sa simplicité et son faible cout.

L'objectif de ce travail consiste à l'étude de la possibilité de traitement d'un rejet industriel prélevé de la zone industrielle de Ghardaïa, par adsorption de certains métaux (zinc, cuivre et cadmium) sur une zéolite FAU synthétique, suivie par une étude cinétique et thermodynamique de l'élimination de ces métaux. Les résultats montrent une bonne élimination des métaux étudiés allant jusqu'à 99%. Le processus est une physisorption et sa loi cinétique est de second ordre..

## ملخص :

إن التصريفات الصناعية من الصناعات الكيميائية أو البتر وكيماوية ، وخاصة عمليات الغسيل المستخدمة في المصافي ، محملة بالمعادن الثقيلة ويمكن أن تلحق الضرر بالبيئة وصحة الإنسان إذا تركت دون علاج.

تستخدم عدة عمليات لإزالة المعادن الثقيلة من المياه الملوثة. يُعد الامتزاز باستخدام مواد ميسوپوروس وسيلة مناسبة جدًا لمعالجة المعادن الثقيلة والقضاء عليها ، نظرًا لفعاليتها وبساطتها وتكلفتها المنخفضة.

الهدف من هذا العمل هو دراسة إمكانية معالجة النفايات الصناعية المأخوذة من المنطقة الصناعية في غرداية ، عن طريق امتزاز بعض المعادن (الزنك والنحاس والكاديوم) على زيوليت FAU صناعي ، يليه دراسة حركية وديناميكية حرارية للتخلص من هذه المعادن. أظهرت النتائج التخلص الجيد من المعادن المدروسة حتى 99%. هذه العملية هي فيزيوامتصاصية والقانون الحركي لها من الدرجة الثانية

## Abstract :

Industrial discharges from chemical, petrochemical or chemical industries, especially washing operations used in refineries, are loaded with heavy metals and can damage the environment and human health if left untreated. Several processes are used to remove heavy metals from contaminated water. Adsorption using Misoporiosis is a very suitable way to treat and eliminate heavy metals because of its efficiency, simplicity and low cost. The goal of this work is to study the possibility of treating industrial waste from the industrial area of Ghardaia by adsorption of some metals (zinc, copper and cadmium) to an industrial FAU, followed by kinetic study and thermodynamics to eliminate these metals. The results showed good disposal of the studied minerals up to 99%. This process is physiochemistry and kinetic law of the second order.