

# UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

## FACULTE DES SCIENCES APPLIQUEES

Département de Génie des Procédés



### Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

### MASTER ACADEMIQUE

**Domaine:** Sciences et Technologies

**Filière:** Génie des Procédés

**Spécialité :** Génie de Chimique

**Présenté Par:**

- SAIFI Fatma Zohra
- NAIMI Houria

### Thème:

*Etude de l'influence de quelques paramètres  
sur la capacité d'adsorption des métaux lourds  
sur des Zéolites Na-Y*

Soutenu publiquement : 06/07/2019

**Devant le jury composé de :**

**Mr. BEN CHEIKH** Kamel

**MCB**

**Président**

**U.K.M Ouargla**

**Mr. ATTIA** Abbes

**MCB**

**Examineur**

**U.K.M Ouargla**

**Mr. HADJ SEYD** Abdelkader

**MCA**

**Encadreur**

**U.K.M Ouargla**

*Année universitaire 2018-2019*

## *Remerciements*

*Tout d'abord, nous remercions le Dieu, notre créateur de nous avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.*

*Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur : Mr. HADJ SEYD Abdelkader qui a proposé le thème de ce mémoire, pour ses précieux conseils et aides durant toute la période de notre travail.*

*Nous remercions vont aussi aux membres du laboratoire de mathématiques et sciences appliquées de l'université de Ghardaia, notamment M<sup>elle</sup> Bahaz Hanane, pour leur aide et leur soutien.*

*Nous tenons également à remercier les membres de jury pour l'honneur d'avoir accepté la lecture, l'examen et l'évaluation de notre mémoire.*

*Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenues et à toute personne ayant participé à la réalisation de ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.*

---

## *Dédicaces*

---

*À toute mes familles saifi et naimi*

*À tous mes amis*

*À tous ceux qui me connaissent*

*À tous ceux et celles qui ont de près ou de loin participé à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici mes profondes reconnaissances et mes sincères remerciements.*

*Fatma Zohra et Houria*

## Sommaire

Liste des figures .....	I
Liste des tableaux .....	III
Liste des équations .....	IV
Nomenclature .....	V
Introduction générale .....	01

## Chapitre I

## Les zéolites

I-1	Introduction .....	03
I-2	Historique .....	03
I-3	Différents types de zéolites.....	04
	I-2-1- Les zéolites naturelle.....	04
	I-2-2- Les zéolites synthétiques.....	05
	a- Zéolithe de type faujasite (Y ou X).....	06
	b- Zéolithe de type A.....	06
I-4	Principe et Structure.....	07
I-5	Synthèse des zéolites.....	07
	I-5-1- Synthèse des faujasites.....	08
	I-5-2- Mécanisme de synthèse.....	08
I-6	Utilisation des zéolites.....	08
	1-6-1- Usages industriels.....	08
	a- Chimie.....	08
	b- Construction.....	09
	c- Usage médical.....	10
	d- Usage en décontamination .....	10
	e- Usages domestiques.....	10
	f- Usages agricoles.....	10
	g- Stockage de l'énergie .....	11
I-7	Conclusion.....	11

## Chapitre II

## Les métaux lourds

II-1	Introduction .....	12
------	--------------------	----

II-2	Définition .....	12
II-3	Propriétés physico-chimiques des métaux lourds .....	13
II-4	Toxicité des métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement et la santé.	14
	II-4-1- Exposition .....	14
	II-4-2- Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique .....	15
	II-4-3- Effets sur la santé .....	15
	a- Symptômes neurologiques.....	15
	b- Symptômes de la tête .....	16
	c- Symptômes digestifs .....	16
	d- Symptômes cardiaques .....	16
	II-4-4- Effet sur l'environnement .....	16
II-5	Exemples de quelques métaux lourds et leurs effets sur la santé humain.....	17
	II-5-1- Le plomb .....	17
	II-5-2- Le zinc .....	17
	II-5-3- Le cadmium.....	18
	II-5-4- Le cuivre .....	18
	II-5-5- le fer.....	19
II-6	Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement....	19
	II-6-1- Les sources naturelles.....	20
	a- Les gisements de métaux lourds.....	20
	b- Le passage du minerai au contaminant.....	20
	II-6-2 Les sources anthropiques.....	21
II-7	Elimination des métaux lourds.....	22
	II-7-1- Elimination des métaux lourds contenus dans les sols.....	22
	II-7-2- Elimination des métaux lourds contenus dans les eaux et les effluents liquides.....	23
II-8	Conclusion.....	23
 <b>Chapitre III</b>		
<b>l'adsorption</b>		
III-1	Introduction .....	24
III-2	Historique INTR.....	24
III-3	Définition de l'adsorption .....	24

---

---

III-4	Types d'adsorption.....	25
	III-4-1- Adsorption physique.....	25
	III.4.2- Adsorption chimique .....	26
III-5	Le mécanisme d'adsorption .....	26
	III-5-1- Diffusion externe.....	26
	III-5-2- Diffusion interne .....	27
	III-5-3 Réaction d'adsorption .....	27
III-6	Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	27
	III-6-1- La température.....	27
	III-6-2- Facteurs caractérisant l'adsorbat.....	27
	III-6-3- Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	28
	a- La surface spécifique.....	28
	b- La structure de l'adsorbant.....	28
	c- La polarité.....	28
III-7	Isothermes d'adsorption.....	28
III-8	Modèles d'isothermes.....	30
	III-8-1- Isotherme de Langmuir.....	30
	III-8-2- Isotherme de Freundlich.....	32
	III-8-3- Isotherme de Temkin.....	33
III-9	Structure de l'adsorbant.....	34
III-10	Capacité d'adsorption .....	34
III-11	Utilisation de l'adsorption.....	34
III-12	Critères du choix d'un adsorbant.....	35
III-13	Les différents types d'adsorbants.....	35
III-14	Cinétique d'adsorption.....	37
	III-14-1-Modèle de pseudo-premier ordre .....	37
	III-14-2- Modèle de pseudo- deuxième ordre .....	37
III-15	Thermodynamique d'adsorption.....	38
III-16	Conclusion.....	38
	<b>Chapitre IV</b>	
	<b>Matériels et Méthodes</b>	
IV-1	Introduction .....	39

IV-2	Matériels utilisés .....	39
	IV -2-1-L'adsorbant (zéolite Y).....	39
	IV -2-2 -L'adsorbat (métaux lourds) .....	39
	IV -2-3- Acides et bases.....	39
	IV -2-4- Appareillage .....	39
IV -3	Procédure expérimentale .....	40
	IV -3-1- Préparation des solutions mères.....	40
	IV -3-2- Etude de l'effet des paramètres .....	40
	IV-3-2-1- Effet de la concentration.....	40
	IV -3-2-2- Effet du temps.....	40
	IV -3-2-3- Effet du pH.....	41
	IV -3-2-4- Effet de le Température .....	41
IV -4	Etude de la thermodynamique de l'adsorption.....	41
	IV -4-1- Isothermes d'adsorption.....	41
	IV -4-2-Détermination des grandeurs thermodynamiques.....	42
VI -5	Etude de la cinétique de l'adsorption.....	42

## Chapitre V

## Résultat et discussion

V-1	Introduction .....	43
V-2	Effet de la concentration .....	43
V-3	Effet de temps .....	43
V-4	Effet de température .....	45
V-5	Effet de PH .....	45
V-6	Etude thermodynamique de l'adsorption.....	46
	V-6 -1 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	46
	a- isothermes de Langmuir .....	47
	b- Isotherme de Freundlich.....	49
	c- modèle de Temkin.....	50
	V-6 -2- Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption ...	51
V-7	Etude de la cinétique d'adsorption.....	53
	Conclusion et perspectives.....	58

---

---

Références bibliographiques .....	59
photo1 : Spectre DRX de la zéolite .....	62
photo 2 : Imagerie MEB de la zéolite Y .....	62
photo 3 : Spectre FTIR de la zéolite Y.....	62
photo 4: Sulfate de Zinc $Zn(SO_4)_3,7H_2O$ .....	63
photo 5 : Sulfate de Cadmium $Cd(SO_4), 8H_2O$ .....	63
Photo 6: Sulfate de Cuivre $Cu(SO_4)_3,5H_2O$ .....	63
Photo 7 : L'acide chlorhydrique HCl.....	64
photo 8 : La Soude NaOH .....	64
photo 9 : Balance de précision.....	64
photo 10 : bain marie.....	65
photo 11 : plaque chauffante munie d'un agitateur.....	65
photo 12 : pH-mètre.....	65
photo 13 : Centrifugeuse .....	66
photo 14 : Etalonnage SAA .....	66

## Liste des figures

<b>Figure</b>		<b>Page</b>
I-1	Représentation des sites tétraédriques $AlO_4$ ou $SiO_4$ .....	04
I-2	Exemples de deux zéolithes naturelles.....	05
I-3	Quelques types de zéolithes.....	03
III-1	Phénomène d'adsorption.....	25
III-2	Le mécanisme d'adsorption.....	27
III-3	Types des isothermes d'adsorption.....	29
III-4	Linéarisation de isotherme de Langmuir.....	31
III-5	Linéarisation de isotherme de Freundlich.....	32
III-6	Linéarisation de isotherme de Temkin.....	33
III-7	Thermodynamique d'adsorption.....	38
V-1	Effet de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'adsorption de la zéolite ( $T=25C^\circ$ . $pH=6.8$ , $t=2H$ ).....	43
V-2	Effet du temps sur la capacité d'adsorption de la zéolite Y ( $C_0=100$ mg/l. $T=25C^\circ$ . $pH=6.8$ ).....	44
V-3	Effet de la température sur la capacité d'adsorption de la zéolite y ( $C_0=100$ mg/l. $pH=6.8$ . $t=60$ min).....	45
V-4	Effet de la solution de PH sur l'absorption de la zéolite y ( $C_0=100$ mg/l. $T=25C^\circ$ . $t=60$ min).....	46
V-5	Application du modèle de l'isotherme de Langmuir Pour l'adsorption du Zn , Cd et Cu sur la zéolite Y.....	48
V-6	Linéarisation du modèle de Freundlich appliquée à l'isotherme d'adsorption de Zn , Cd et Cu sur la zéolite Y.....	49
V-7	Linéarisation du modèle de Temkin appliquée à l'isotherme d'adsorption de Zn , Cd et Cu sur la zéolite Y.....	50
V-8	Détermination grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de Zn par la zéolite Y.....	52

---

---

V-9	Détermination grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de Cd par la zéolite Y.....	52
V-10	Détermination grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de Cu par la zéolite Y.....	52
V-11	Détermination des constantes de vitesse du 1 <sup>er</sup> et 2 <sup>ème</sup> ordre pour l'adsorption du Zn par la zéolite Y.....	55
V-12	Détermination des constantes de vitesse du 1 <sup>er</sup> et 2 <sup>ème</sup> ordre pour l'adsorption du Cd par la zéolite Y.....	56
V-13	Détermination des constantes de vitesse du 1 <sup>er</sup> et 2 <sup>ème</sup> ordre pour l'adsorption du Cu par la zéolite Y.....	56

## Liste des tableaux

Tableau		Page
II-1	Les principales caractéristiques physico-chimiques des métaux lourds.....	13
II-2	De sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.....	21
III-1	Différences entre la physisorption et la chimisorption.....	26
IV-1	Quantités de produits utilisés pour la préparation des solutions mères à 1g/L.....	40
V-1	Résultats de l'étude des isothermes d'adsorption ( T :25C°, t : 60 mn, v :400 tr/min).....	47
V-2	Paramètres équationnels des modèles de Freundlich, de Langmuir et de Temkin pour l'adsorption du Zn , Cd et Cu sur la zéolite Y.....	51
V-3	Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption des métaux lourds Zn, Cd et Cu par le zéolite Y.....	53
V-4	Résultats de l'étude cinétique pour Zinc.....	54
V-5	Résultats de l'étude cinétique pour Cadmium.....	54
V-6	Résultats de l'étude cinétique pour Cuivre.....	55
V-7	Paramètres des modèles cinétique de Zn, Cd et Cu.....	57

## Liste des équations

Equation		Page
III-1	Isotherme de Langmuir.....	12
III- 2	Isotherme de Langmuir d'une droite.....	13
III-3	Isotherme de Freundlich.....	14
III-4	Isotherme de Freundlich d'une droite .....	17
III-5	Isotherme de Temkin.....	17
III-6	Isotherme de Temkin d'une droite.....	18
III-7	La quantité de soluté adsorbé à l'équilibre.....	18
III-8	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre.....	18
III-9	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre droit.....	18
III-10	Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre.....	19
III-11	Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre droite.....	19
III-12	L'énergie libre $\Delta G$ .....	19
III-13	L'énergie libre $\Delta G$ est liée à la variation d'enthalpie $\Delta H$ et la variation d'entropie $\Delta S$ .....	20
III-14	La Constante d'équilibre est liée à la variation d'enthalpie $\Delta H$ et la variation d'entropie $\Delta S$ .....	20
III-15	La Constante d'équilibre est liée à la variation de concentration.....	20

---

---

## Nomenclature

- $C_0$  : Concentration initiale du substrat (mg.L-1)
- $C_e$  : Concentration de l'ion métallique à l'équilibre
- $C_t$  : Concentration du substrat (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 (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 (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 Joule/mole K)

# Introduction générale

## Introduction générale

Le traitement des effluents et des déchets industriels est devenue l'une des grandes préoccupations des pays industrialisés. Malgré que les opérations de traitement sont très coûteuses et font intervenir beaucoup de moyens humains et matériels, elles restent toujours nécessaires, du moment qu'elles ont un but essentiel qui est la protection de l'environnement et la santé des citoyens.

Les effluents liquides issus de beaucoup d'industries chimiques, pétrochimiques, agro-alimentaires et autres, peuvent être trop chargés de polluants toxiques très néfastes à l'environnement. Parmi les éléments toxiques, les métaux lourds qui, même présents à de faibles quantités dans ces effluents, peuvent créer de sérieux problèmes à l'environnement et à la santé humaine.

Beaucoup de procédés d'élimination de ces composés sont utilisés tels que, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire, la complexation, l'adsorption ... etc. Parmi ces procédés l'adsorption a montré son efficacité, dans ce domaine, du moment de sa simplicité et son moindre coût.

L'adsorption est le phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques.

Dans ce travail, nous étudierons les paramètres influents sur la capacité d'adsorption de quelques métaux lourds contenus en solution aqueuse, cuivre, zinc et cadmium, sur une zéolite synthétique Na-Y. Cette zéolite a été synthétisée, identifiée et caractérisée, en 2017 dans le cadre d'une thèse de Doctorat, au laboratoire de Mathématique et Sciences Appliquées (LMSA) de l'université de Ghardaia.

Les zéolites sont des minéraux microporeux de la famille des aluminosilicates hydratés de métaux alcalins et de métaux de terres alcalines, naturelles et synthétiques et sont caractérisées par leur grand pouvoir d'adsorption du fait de leur structure poreuse et elles sont beaucoup utilisées dans l'élimination des métaux lourds des eaux de consommation et des effluents industriels.

Les paramètres les plus influents sur la capacité d'élimination étudiés sont la concentration initiale en métal, le temps de contact, pH de la solution et température. Le travail est terminé par l'étude des modèles cinétiques et thermodynamiques de l'adsorption des métaux susmentionnés

Tous les essais et les expérimentations ont été effectués au sein du laboratoire de Mathématique et Sciences Appliquées (LMSA) de l'université de Ghardaia. Il comporte deux grandes parties réparties sur cinq chapitres, à savoir :

- premièrement constituée de deux chapitres, comprend une analyse bibliographique sur les zéolites, les métaux lourds et le procédé d'adsorption, **son utilisation, sa mise en œuvre, ses différentes applications industrielles.**
- deuxièmement partie comprend deux chapitres, concerne les résultats des expérimentations réalisées et la discussion des résultats.
- **Le travail est enfin terminé par une conclusion et des recommandations jugés utiles à valoriser ce travail.**

# Chapitre I

# Chapitre I

# Les zéolithes

## I-1- Introduction

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés. l'arrangement spécial des atomes de silicium et de l'aluminium avec l'oxygène, confère à ces cristaux des structures en cages et canaux de dimensions moléculaires à l'échelle de nanomètre. Cette structure microporeuse leur permet d'adsorber des molécules dans les interstices de leur réseau.

Il existe un grand nombre de types de zéolithes diverses, tant par leur composition que par leur structure. De plus, le nombre d'atomes d'aluminium inclus dans le réseau et le type des cations, qui viennent compenser les charges négatives portées par les atomes d'aluminium en coordinence tétraédrique, peuvent être considérés comme des paramètres sur lesquels on peut jouer de façon à modifier les propriétés physico-chimiques de la zéolithe. Ces réseaux cristallins sont complexes. Ils peuvent comporter plus de 500 atomes par maille et de plus les atomes d'aluminium et les cations se répartissent dans la structure de façon désordonnée. [1]

## I-2- Historique

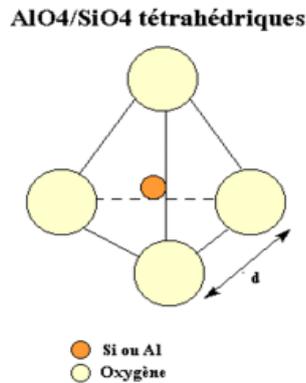
L'histoire des zéolithes a commencé en 1756 quand Axel Fredrik Cronstedt, un minéralogiste Suédois, a découvert un nouveau minéral qui a la capacité à libérer de l'eau quand il est chauffé. Il a nommé ce minéral « zéolithe », nom qui dérive de deux mots grecs : zeo qui signifie « bouillir » et lithos qui signifie « pierre ». Le mot zéolithe signifie donc « pierre qui bouille ». Ce minéral a été appelé par la suite « stilbite ». [2]

Les zéolithes furent des minéraux de collection des musées d'histoire naturelle avec de beaux cristaux naturels. La synthèse artificielle de tels minéraux s'est développée dès les années 1950 pour leurs propriétés d'adsorption spécifique, de catalyse et d'échange ionique (détergents). Actuellement plus de 130 zéolithes ont été synthétisées contre une quarantaine trouvée dans la nature. [3]

Les zéolithes possèdent une structure cage ; encore appelé réseau ouvert ; ce sont des solides cristallins microporeux qui forment une classe d'adsorbants largement utilisés dans l'industrie. [4]

Le réseau cristallin des zéolites est composé de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  et de  $\text{AlO}_4$  liés par des ponts, oxygène. Il en résulte une structure spatiale complexe de cavités régulières présentant une grosseur de pore de 4 angströms. Dans ces réseaux cristallins, on retrouve des

cations, tels que le calcium, le magnésium, le natrium, le potassium etc. liés à de l'eau de cristallisation (**Figure I-1**). [5]



**Figure I-1:** Représentation des sites tétraédriques AlO<sub>4</sub> ou SiO<sub>4</sub>[5]

### I- 3 -Différents types de zéolithes

#### I-3-1- Les zéolithes naturelles

Les zéolithes sont des minéraux naturels microporeux d'origine volcanique. Ils font partie de la famille des aluminosilicates hydratés de métaux alcalins et de métaux de terres alcalines. Les zéolithes minérales (ou naturelles) sont considérées comme des constituants mineurs des roches basaltiques et volcaniques sans réelle application. À la fin des années 1950, les découvertes géologiques majeures révèlent l'ampleur des gisements de zéolithes naturelles dans les dépôts sédimentaires aux États-Unis d'Amérique. Ainsi, quelques zéolithes présentes en quantités importantes et très proches de dépôts minéraux d'importance commerciale, commencent à être commercialisées comme adsorbants. On exploite donc la chabazite, l'erionite, la mordénite et la clinoptilolite en quantité industrielle. [6]

Les zéolithes naturelles sont utilisées comme adsorbants dans les opérations de séparation, de déshydratation et de purification de l'air et trouvent aussi des applications dans l'industrie papetière, dans les ciments et les bétons, dans les engrais et comme additif alimentaire pour le bétail (**Figure I-2**). [6]



**Figure I-2** : Exemples de deux zéolithes naturelles [6]

### I-3-2- Les zéolithes synthétiques

Vers 1945, les travaux de Barrer poussent R.M. Milton à étudier la synthèse des zéolithes et à tester de nouvelles techniques de séparation et de purification de l'air. De 1949 à 1954, R. M. Milton et D.W. Breck découvrent un nombre significatif de zéolithes commercialement intéressantes, les zéolithes A, X et Y. Ainsi, en 1954, pour la première fois des zéolithes synthétiques, ont été commercialisées, comme une nouvelle classe de matériel industriel servant à la séparation et à la purification. Elles servent d'abord à la déshydratation des gaz réfrigérants et du gaz naturel. [6]

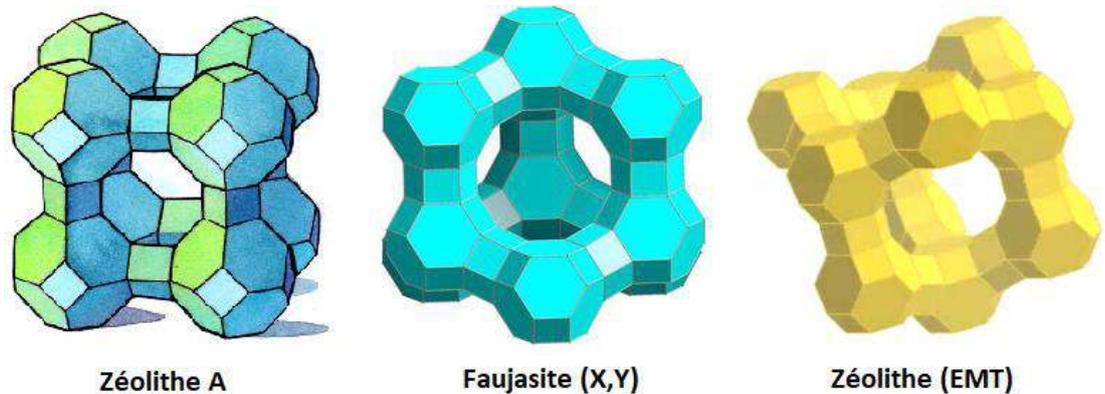
Les spécialistes en synthèse des zéolithes ont été (et continuent à être) particulièrement créatifs : ainsi alors que seulement une quarantaine de zéolithes différentes ont été trouvées dans la nature, plus de 130 ont été synthétisées. Par ailleurs, le champ de la synthèse reste largement ouvert, des considérations théoriques suggérant la possibilité d'un nombre bien plus élevé de structures zéolithiques. Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines. [3]

Les zéolithes ont pour formule chimique générale:  $M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot mH_2O$

Dans tous les cas M représente un cation échangeable, soit métallique – alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition - soit un ammonium, soit un proton. Le cation M est notamment responsable des propriétés acido-basiques de Brønsted et de Lewis, et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe. Mais il sert aussi à compenser la charge négative résultant de la charpente. [7]

La difficulté majeure dans la synthèse est la détermination des concentrations des composés de départ généralement au nombre de 5 ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $H_2O$ ,  $K_2O$ ). Les zéolithes sont caractérisées par une structure poreuse de dimension régulière, et une surface

interne homogène composée de canaux et cavités interconnectés de forme définie et de taille uniforme. [4]



**La figure I-3** : montre les différents types d'assemblage conduisant aux zéolithes A (LTA), aux faujasites Y et X, ainsi qu'à la nouvelle zéolithe hexagonale (EMT) [4]

Pour la zéolithe A, les blocs sodalités sont disposés aux sommets d'un cube, pour la faujasite Y ou X, ils sont arrangés en coordinence tétraédrique. Enfin dans l'EMT l'arrangement est en symétrie hexagonale, ce type d'assemblage est encore appelé nid d'abeille. [8]

### c- Zéolithe de type faujasite (Y ou X)

Au cours de ce mémoire, notre étude a été concentrée sur l'étude de la zéolithe de type faujasite (Y), dont la description est détaillée ci-dessous.

Le nom de faujasite dérive du celui d'un géologue et vulcanologue français: Barthelemy Faujas de Saint Fond (1741-1819). La faujasite est un alumino-silicate nano poreux de maille cubique  $fd3m$  (**Figure I-3**). Deux familles principales de faujasite existent, la « X » et la « Y » qui diffèrent entre elles par leur nombre d'atomes d'aluminium, ou, en terme plus courant, par leur rapport Si/Al. Dans la 1<sup>ère</sup> famille le rapport est compris entre 1 et 1.5, alors que dans la 2<sup>ème</sup> il passe au-delà de 1.5. On parle parfois d'une famille nommée LSX quand le rapport est très proche de 1. [2]

### d- Zéolithe de type A

La maille de la zéolithe A est constituée de 8 de ces blocs disposés aux sommets d'un cube (figure I-3). Chaque bloc est relié à 6 blocs voisins par des atomes d'oxygène reliant les faces carrées des cube-octaèdres. La maille délimite ainsi deux types de cavités : les cages ou

cages sodalités et au centre de la maille, une super cage de diamètre 11.4Å environ, notée cage a. Chaque super cage communique avec 6 cavités voisines du même type par l'intermédiaire de pores dont le diamètre varie avec la nature du cation présent dans l'espace poreux. [8]

#### **I-4 - Principe et Structure**

les zéolithes sont obtenues généralement par synthèse hydrothermale sous des conditions très proche de celles qui donne les zéolithes naturelles. Celle-ci passe par la préparation d'un hydrogel (milieu réactionnel) qui contient une source de silicium et une source d'aluminium, dans le de la synthèse de zéolithes de types aluminosilicates, une source d'un agent minéralisateur (OH ou F) et des cations de compensation (généralement des alcalins ou des alcalino-terreux). La présence d'un agent structurant organique est parfois nécessaire. Ceux-ci sont des sels d'amine quaternaire, des amines, des éthers cycliques... [9]

#### **I-5 - Synthèse des zéolithes**

À partir de 1845, de nombreux chercheurs tentent de reproduire la synthèse des zéolithes naturelles : chabazite (CHA), ériionite (ERI), mordenite (MOR), clinoptilolite (HEU), etc. Ces zéolithes, qui se sont très lentement formées (en plusieurs centaines ou milliers d'années par réaction à basse température de cendres volcaniques avec des eaux souterraines alcalines, sont en effet contaminées par des composés métalliques, du quartz ou d'autres zéolithes, ce qui rend difficile leur utilisation industrielle. Premier succès dans les années 1940 : Barrer synthétise une chabazite (CHA) en faisant réagir à 180-270 °C pendant 2 à 6 jours de la leucite ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) et de l'analcime ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) avec des solutions aqueuses de chlorure de baryum. En 1948, il réussit à synthétiser la modernité (MOR) à partir d'une solution d'aluminate de sodium, d'acide silicique et de carbonate de sodium. Dans les années 1950, le groupe de Breck (Union Carbide) synthétise de nouvelles zéolithes à partir de gels d'aluminosilicates : Linde A et Linde X ( $\text{Si/Al} = 1,0-1,5$ ), respectivement de type LTA et FAU, puis une autre zéolithe FAU (Linde Y), plus riche en silicium ( $\text{Si/Al} = 1,5-3,0$ ). L'intérêt industriel de ces zéolithes est démontré : échange d'ions et séparation de gaz avec la zéolithe Linde A, catalyse du craquage du pétrole brut en essence avec la Linde X, Par la suite, de nombreuses expériences sont réalisées pour déterminer l'effet de divers métaux alcalins et alcalino-terreux sur la synthèse des zéolithes. [6]

### I-5-1- Synthèse des faujasites

Sur terre, la faujasite naturelle n'existe qu'à l'échelle du gramme, alors qu'elle présente un intérêt considérable du fait de ses larges pores de dimensions moléculaires. Par voie hydrothermale, il est possible de synthétiser des zéolithes dont la structure est identique à celle de la faujasite naturelle. En effet, à partir d'un hydrogel aluminosilicates sodique, les zéolithes X et Y, par exemple, cristallisent à des températures proches de 100°C. Cependant, les zéolithes Y, qui sont à la base des préparations de catalyseurs dans l'industrie pétrolière, n'ont une activité catalytique réelle que pour un rapport Si/Al compris entre 10 et 20. Or, la synthèse directe par voie hydrothermale minérale ne permet pas de dépasser une valeur de ce rapport égale à 3. Un traitement de désalumination post-synthèse, c'est à dire le remplacement d'une partie des atomes d'aluminium par des atomes de silicium, s'impose donc. Cette désalumination peut provoquer une altération de la charpente cristalline. Ce dernier aspect, aussi bien que le surcoût qu'entraîne la désalumination, justifient donc largement l'intérêt d'une synthèse directe de faujasites de rapport Si/Al supérieur à 3. [8]

### I-5-2- Mécanisme de synthèse

Le mécanisme de formation des zéolithes n'est cependant pas encore bien clarifié parce qu'en plus de la température et la pression ; beaucoup d'autres paramètres influent sur la synthèse de ces matériaux les plus important parmi eux sont:

- ✓ La nature des réactifs (les sources utilisées) et la composition molaire réactionnelle;
- ✓ Le vieillissement des gels de synthèse ;
- ✓ L'ajout de germes ;
- ✓ L'agitation;
- ✓ le type de structurant utilisé (orne). [9]

## I-6 - Utilisation des zéolithes

### 1-6-1- Usages industriels

#### h- En chimie

Les zéolithes sont employées comme :

- ✓ échangeur d'ions ;
- ✓ piège moléculaire: les molécules piégées peuvent ainsi être analysées séparément ;
- ✓ Tamis moléculaire : seules les molécules de certaines tailles et Utilisation formes peuvent passer à travers la structure zéolitique. On peut ainsi :
  - déshydrater des solvants organiques ;

- déshydrater les gaz vecteurs des chromatographes ;
  - protéger les appareils sensibles à l'humidité;
  - épurer l'eau des particules radioactives (barrage de zéolite installé par le CEA sur le site de Tchernobyl).
- ✓ catalyseurs : procédé technologique permettant de transformer de l'hydrogène afin de produire du méthane et de l'eau, en présence d'un catalyseur de nickel, de température et de pression, perfectionné par l'amélioration de l'effet catalytique grâce à la présence de zéolithe qui retire du mélange eau-gaz, l'eau qui a été produite, économisant, ainsi, l'énergie nécessaire à la transformation. Les cristaux de zéolithes peuvent être dés hydratés de façon réversible sans aucune modification apparente sur leur morphologie et leur transparence, leur structure dés hydratée étant constituée d'une matrice spongieuse ouverte ;
- ✓ séparateur des gaz : par exemple, élimination de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> des gisements de gaz naturel de basse qualité, mais aussi pour d'autres séparations comme celles des gaz nobles, de l'azote, du fréon et des formaldéhydes ;

Une déshydratation écologique et économe en énergie est ainsi permise, à basse ou moyenne température (entre -20 °C et 60 °C) dite zéodratation. Ce procédé, qui s'apparente pour partie à la lyophilisation est néanmoins encore peu répandu. [6]

#### **i- En construction**

La zéolithe synthétique est employée comme additif dans le procédé de fabrication du mélange béton- asphalte. Le développement de cette application a commencé en Europe (Allemagne) dans les années 1990 a connu un grand intérêt dans le monde entier. En effet, il permet de diminuer le niveau de température pendant la fabrication et la pose du béton- asphalte, ayant pour résultat une consommation inférieure de combustible fossile, et de ce fait libère moins de dioxyde de carbone, d'aérosols et de vapeurs nocives

Thermorégulation.

Des zéolithes peuvent être employées dans des collecteurs thermiques solaires. C'est leur grande chaleur d'adsorption, leur facilité d'hydratation et de déshydratation, et leur stabilité structurale qui sont exploitées. Cette propriété de forte hygroscopie est en effet couplée à une réaction exothermique inhérente au passage entre la forme déshydratée et la forme hydratée (chaleur d'adsorption), ce qui fait des zéolithes des collecteurs efficaces pour le stockage de l'énergie solaire par exemple. [6]

**j- Usage médical**

Les systèmes de génération d'oxygène basés sur l'utilisation de zéolithe sont largement répandus pour produire de l'oxygène de qualité médicale. La zéolithe est utilisée comme tamis moléculaire qui extrait l'oxygène à partir de l'air, dans un processus qui absorbe l'azote atmosphérique. [4]

Leur utilisation est également possible pour l'amélioration de la coagulation des saignements graves. On retrouve des produits utilisant cette technologie sous le nom de Quik Clot ou Hemo sorb. Le fabricant affirme que le matériel (granulé biologiquement inerte) peut être versé directement sur la blessure pour arrêter le saignement intense presque instantanément. [5]

**k- Usages en décontamination**

A un mois du début de la situation catastrophique à la centrale de Fukushima Daiichi, TEPCO a annoncé avoir commencé à immerger des sacs de zéolithe en mer en vue d'absorber le Césium. [6]

**l- Usages domestiques**

Les zéolithes sont utilisées en tant qu'échangeur d'ions dans des applications domestiques telles que la purification ou l'adoucissement de l'eau. La majeure partie des zéolithes synthétiques (zéolithe A) est réservée au marché des lessives. Elles y remplacent les phosphates. En 1992, ce marché s'élevait à 1,44 million de tonnes par an, soit environ un tiers du marché mondial. [6]

**m- Usages agricoles**

Dans l'agriculture, la clinoptilolite (zéolithe naturelle) est employée pour la fertilisation des sols, car elle fournit une source du potassium (engrais) lentement libéré. Si elle est préalablement dopée avec de l'ammonium, la zéolithe permet aussi une libération contrôlée d'azote. [6]

Les récentes études Cubaines dans le domaine suggèrent que certaines cultures peuvent être cultivées sur des sols composés de zéolithe (ou d'un mélange zéolithe-terre) dans lesquels la zéolithe a été préalablement dopée ou enduite d'engrais et de micro-nutriments.

**- Substrat pour bonsaï**

Les zéolithes sont également employées par les amateurs et professionnels du bonsaï. Leur taux de rétention en eau (de l'ordre de 48 %), associé à un drainage efficace et une bonne

capacité d'échange cationique (capacité à fixer et redistribuer les éléments nutritifs) en font un substrat aux vertus nombreuses.

De plus, les zéolithes restent stables dans le temps et ne se délitent pas à l'image de l'akadama. Les zéolithes pourraient bien à terme remplacer d'autres substrats importés du Japon et donc plus onéreux. Cependant, les zéolithes demeurent difficiles d'accès pour le simple particulier. [6]

#### **n- Stockage de l'énergie**

Du fait de leur haute densité de stockage énergétique, certaines zéolithes sont utilisées pour le stockage saisonnier de chaleur, permettant ainsi une plus grande utilisation de chaleur de sources renouvelables notamment, telle que l'énergie solaire thermique. [6]

#### **I-7- Conclusion**

Ce chapitre, comprend un détail sur les zéolites, leurs structure et leur composition. Les zéolites de type faujasites ont été bien mis en exergue, notamment, leur synthèse et leur utilisation dans l'industrie ou dans différents domaine de la vie quotidienne.

# Chapitre II

## Chapitre II

## Les métaux lourds

### II-1- Introduction

Parmi les substances chimiques susceptibles d'être à l'origine de la dégradation de la qualité des eaux, les métaux lourds, composés stables et hautement persistants, sont des contaminants de l'environnement qui peuvent être accumulés et transférés aux organismes supérieurs des réseaux trophiques.

Ils se distinguent des autres polluants chimiques, par leur non biodégradabilité et leur important pouvoir de bioaccumulation le long de la chaîne trophique. Entraînant de sérieux problèmes écologiques et de santé publique. [10]

### II-2- Définition

Depuis plusieurs décennies, le terme « métaux lourds » est abondamment utilisé pour définir un groupe de métaux et métalloïdes liés à la contamination des sols et des eaux et à leur toxicité. L'expression « métaux lourds », assez imprécise, se base sur la densité chimique des métaux et est associée aux éléments dont la densité est supérieure à  $5\text{g/cm}^3$  et qui ont un nombre atomique supérieur à 20.

Les métaux lourds regroupent classiquement le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), l'étain (Sn), le fer (Fe), le manganèse (Mn), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn). L'arsenic (As), qui est un métalloïde, et le sélénium (Se), bien que non métallique, sont souvent classés comme métaux lourds à cause de leur toxicité. La plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation « métaux lourds » celle d'« éléments en traces métalliques » ETM, qui caractérise les éléments qui sont principalement présents sous forme de traces dans l'environnement comme le cuivre, le chrome, le nickel, le plomb, le zinc et le cadmium. [11]

Selon une classification Européenne « un métal lourd désigne tout composé d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de chrome hexa valent, de cuivre, de plomb, de mercure, de nickel, de sélénium, de tellure, de thallium et d'étain, ainsi que ces matériaux sous forme métallique, pour autant qu'ils soient classés comme substances dangereuses ». Dans le cadre de chimie, les métaux lourds sont généralement définis sur la base de leurs propriétés physico-chimiques. En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désigne des composés minéraux présents à très faible concentration. [12]

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme. [12]

Les métaux lourds regroupent tous les éléments de transition possédant une orbital 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'ytrium. 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. [13]

### II-3- Propriétés physico-chimiques des métaux lourds

Les métaux lourds possèdent les propriétés physiques générales des métaux ils sont caractérisé par une bonne conductivité thermique et électrique. Ils sont fortement électropositifs et donnent par perte d'électrons des cations métalliques de charge variable. Ces cations métalliques, qui présentent à la fois des densités de charge élevées et un caractère électrophile, peuvent former avec des ligands des liaisons ioniques, covalentes ou intermédiaires, et donnent naissance à des complexes plus ou moins stables. [14]

Le tableau ci-dessous comprend les principales caractéristiques physico-chimiques de quelques métaux lourds.

**Tableau II-1** : Les principales caractéristiques physico-chimiques des métaux lourds

	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>
Numéro atomique	82	30	48	29	26
Masse atomique	207.2 g/mol	65.37 g/mol	112.4 g/mol	63.546 g/mol	55.846 g/mol
Electronégativité de Pauling	1.8	1.6	1.7	1,9	1,83
Masse volumique	11.44g.cm <sup>-3</sup> à 20°C	7.13g.cm <sup>-3</sup> à 20°C	8.7g.cm <sup>-3</sup> à 20°C	8,9 g/cm <sup>3</sup> à 20°C	7,874g/cm <sup>3</sup> à 20°C
Température de fusion	260°C	420°C	321°C	1083°C	1 538 °C
Température d'ébullition	1755°C	907°C	767°C	2595°C	2 861°C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.154nm	0.138nm	0.154nm	/	/
Rayon ionique	0.132nm (+II), 0.084nm (+IV)	0.074nm (+II),	0.097nm (+II),	/	/

#### **II-4- Toxicité des métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement et la santé**

Les métaux lourds sont généralement émis sous forme de très fines particules, ils sont transportés par le vent et se disséminent dans les sols et les milieux aquatiques, contaminant ainsi la flore et la faune, et se retrouvant dans la chaîne alimentaire.

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à : **[15]**

- ✓ 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 ;

Même à très faible concentration, les métaux lourds ont des effets très néfastes sur les organismes vivants du fait de leur caractère cumulatif ayant des conséquences très graves sur l'environnement et les organismes vivants. L'impact sur la santé des métaux lourds dépend de leur espèce chimique, de leur concentration, de leur biodisponibilité et de leur passage dans les chaînes alimentaires. Certains éléments n'ont aucun rôle dans le maintien de l'homéostasie de l'organisme et sont directement toxiques, comme le mercure, le plomb ou le cadmium, d'autres sont indispensables (appelés oligo-éléments) comme le sélénium ou le fer. Enfin, certains sont neutres et considérés comme biocompatibles avec l'organisme, et sont ainsi utilisés en médecine, comme le titane et l'or par exemple. **[15]**

##### **II-4-1- Exposition**

Les hommes sont exposés par inhalation des polluants aériens, la consommation d'eau contaminée, l'exposition à des sols contaminés de déchets industriels. Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique.

Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire).

Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ... **[16]**

**II-4-2- Effets des métaux lourds sur le milieu aquatique**

A de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité. [16]

**II-4-3- Effets sur la santé**

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres : [17]

- ✓ Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont ;
- ✓ Irritabilité ;
- ✓ Peur ;
- ✓ Nervosité ;
- ✓ Inquiétude ;
- ✓ instabilité émotionnelle ;
- ✓ perte de confiance ;
- ✓ timidité (symptôme principal chez les adolescents) ;
- ✓ indécision ;
- ✓ perte de la mémoire immédiate ;
- ✓ toutes les sortes d'insomnies ;
- ✓ dépression ;

**a- Symptômes neurologiques [17]**

- ✓ fourmillement des mains ;
- ✓ sentiment de brûlure constante avec endormissement des membres inférieurs (symptôme caractéristique des perturbations dues au mercure) ;
- ✓ léger tremblement des mains ;

**b- Symptômes de la tête [17]**

- ✓ saignement des gencives ;
- ✓ gencives qui se retirent mettant l'os du maxillaire à nu ;
- ✓ dents qui bougent ;
- ✓ mauvaise haleine ;
- ✓ sentiment de brûlure sur les lèvres, la langue et le visage ;
- ✓ abcès buccaux ;
- ✓ vertiges ;
- ✓ sifflement dans les oreilles ;
- ✓ troubles de l'audition ;
- ✓ difficultés oculaires (baisse de la vision des contrastes et des couleurs dues à des dépôts de métaux lourds dans le cervelet) ;

**c- Symptômes digestifs [17]**

- ✓ allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait ;
- ✓ coliques ;

**d- Symptômes cardiaques**

- ✓ arythmie due aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité cardiaque ;
- ✓ problèmes de pression (à ce sujet une étude à long terme effectuée sur 10.000 patients démontre qu'après six mois de traitement au DMPS, c'est un chélateur, les problèmes de pression avaient disparu et que le taux de cholestérol s'était normalisé ; [18])

**II-4-4- Effet sur l'environnement**

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson.

Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées à la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS. [19]

---

---

## II-5- Exemples de quelques métaux lourds et leurs effets sur la santé humaine

### II-5-1- Le Plomb

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (Galène). Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (Cérousite), désulfite (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique. [18]

L'absorption de plomb ou ses dérivés par voie orale provoque des troubles digestifs, les symptômes les plus précoces: fortes coliques associées à des douleurs, crampes abdominales et des vomissements. Il peut également y avoir des atteintes rénales (lésions tubulaires), des atteintes au niveau du système nerveux central (encéphalopathie convulsive, coma) ainsi que des atteintes hépatiques (réduction de la métabolisation de certains médicaments). Ces différentes atteintes peuvent dans certains cas se révéler mortelles selon la sévérité des lésions. [12]

### II-5-2- Le Zinc

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

Les sources naturelles du zinc sont l'altération de roches, le volcanisme et la végétation. Des statistiques ont montrées que les sources naturelles ne représentent que 7% des émissions totales du zinc dans l'environnement, la production et le traitement des minerais ainsi que les activités industrielles représentent respectivement environ 75% et 18% des émissions du Zn dans le milieu naturel. [12]

Le zinc trouve son utilisation dans le domaine de la galvanisation et des revêtements anti corrosion, dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Il est également utilisé dans l'agriculture, comme il rentre dans la structure de quelques alliages, tel que le laiton, alliage de cuivre et de zinc. [11]

Du point de vue toxicité du zinc, il a été constaté que des cas de mortalités ont été rapportés chez l'homme après inhalation de vapeurs de composés de zinc (chlorure de zinc). De même, en milieu professionnel, L'exposition aux fumées issues de certaines opérations très spécifiques tel que : découpage, soudure d'acier galvanisé etc., peut entraîner les symptômes suivants : gorge sèche et douloureuse, toux, dyspnée, fièvre, douleurs

musculaires, céphalées et goût métallique dans la bouche. Des effets cardiaques et gastro-intestinaux peuvent aussi être associés à une exposition à ces fumées. [12]

### **II-5-3- Le Cadmium :**

Le cadmium existe à l'état naturel, à différentes teneurs; présent sous forme de sulfure dans la greenockite, minerai très rare, il est principalement extrait comme sous-produit des minerais de zinc, de plomb ou de cuivre. [18]

Au cadmium provenant de sources naturelles s'ajoute celui rejeté dans l'environnement par les activités humaines, notamment les industriels, les automobiles, les rejets ou incinérations de batteries et accumulateurs, les emplois de peinture ou de pigments, les combustibles fossiles. Les sources de cadmium pour l'environnement humain sont les accumulateurs Ni-Cd et batteries, les pigments (encres, peintures,...etc.), les matières plastiques, les revêtements anticorrosion, les alliages (roulement à billes, câbles électriques,...), les bâtons de soudure et les fusibles, cellules photoélectriques et les semi-conducteurs. [11]

### **II-5-4- Le Cuivre**

Le cuivre est l'élément chimique de numéro atomique  $Z = 29$ . C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. [18]

En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en font un matériau très utilisé. Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques. [13]

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacale, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution. [18]

Une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Une exposition au cuivre à long terme

peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène. [19]

#### **II-5-5 - Le Fer :**

Le fer est un élément chimique, de symbole Fe et de numéro atomique 26. Le noyau de l'atome de fer 56 est l'isotope le plus stable de tous les éléments chimiques, car il possède l'énergie de liaison par nucléon la plus élevée. Le fer est ferromagnétique: les moments magnétiques des atomes s'alignent sous l'influence d'un champ magnétique extérieur et conservent leur nouvelle orientation après la disparition de ces champs . Il présente deux valences principales :

- ✓  $\text{Fe}^{2+}$  (le fer ferreux) qui présente une pale couleur verte
- ✓  $\text{Fe}^{3+}$  (le fer ferrique) qui possède une couleur rouille caractéristique.

L'utilisation du fer est largement appliquée sous forme d'acier dans la construction. Mais, Fe est aussi utilisé dans l'industrie technologique sous forme de fer métallique et d'oxydes depuis des décennies . Toutefois, l'Organisation Mondiale de la Santé recommande de ne pas dépasser 0,3 g/L parce que ce n'est pas bon pour le système digestif . Il peut causer des conjonctivites, des problèmes de rétines s'il est en contact et reste dans les tissus. L'inhalation de concentrations excessives d'oxyde de fer peut augmenter le risque de développement de cancer du poumon, particulièrement pour les ouvriers exposés. [19]

#### **II-6 - 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-6-1- Les sources naturelles**

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

#### **a- Les gisements de métaux lourds :**

Les métaux lourds se retrouvent dans tous les compartiments de l'environnement. Selon les métaux, les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques. Les métaux lourds, comme tout minerai, sont présents dans les roches, et sont diffusés avec l'érosion. Les métaux lourds en surface ne viennent cependant pas tous de la roche, puisqu'il peut y avoir cumul entre ce qui vient du sous-sol et ce qui est apporté par l'air, qui peut provenir de très loin (plomb dans les glaces des pôles). [21]

En règle générale, les métaux sont fixés dans les roches sous deux formes. Il y a d'une part, les oxydes et silicates, peu altérables en climat tempéré. Les oxydes sont libérés de la roche par érosion et transportés tels quels dans les sols et sédiments. Il y a d'autre part, les sulfures et carbonates, très altérables, qui seront attaqués chimiquement.

Les métaux changeront de support. Une partie soluble sera évacuée avec l'eau, vers les sols, les sédiments ou la nappe phréatique. Une partie sera piégée dans les argiles et sédiments de ruisseau. [22]

#### **b- Le passage du minerai au contaminant**

Ces gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels à quatre occasions :

- l'exploitation (les mines) et l'utilisation;
- l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments;
- les prélèvements d'eau. En puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes, on peut tomber sur une nappe contaminée par une roche très chargée en métaux lourds. Cette source de mobilisation des métaux lourds est la moins connue, mais aujourd'hui l'une des plus fréquentes;
- les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines;

Il y a donc des sources de contamination naturelles. Une fois en circulation, les métaux se distribuent dans tous les compartiments de la biosphère : terre, air, océan. Les échanges sont permanents et se chiffrent par milliers ou centaines de milliers de tonnes. Les flux naturels sont complétés par les flux d'origine anthropique. [22]

### II-6-2- Les sources anthropiques

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

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

Le tableau I.2 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement. [23]

**Tableau II- 2 :** Sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement

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

## II-7- Elimination des métaux lourds

Les techniques d'élimination des métaux lourds de notre environnement sont nombreuses et diversifiées, elles varient cela dépend du mode de contamination. Les métaux lourds peuvent être présents dans les sols ou dans les effluents aqueux. [24]

### II-7-1- Elimination des métaux lourds contenus dans les sols

Les métaux lourds dans les sols peuvent être éliminés par trois types de techniques :

- a- la première étant l'excavation du sol avec traitement "on site" (en surface) ou "off site" (dans une usine de traitement). Cette technique ne peut être envisagée que pour de petites quantités de sol et elle est in peu coûteuse.
- b- Un deuxième type de techniques est formé par les techniques d'encapsulation du site pollué. Cette technique est moins chère que l'excavation suivie d'un traitement, mais elle reste coûteuse et surtout son effet est limité dans le temps.
- c- Une troisième catégorie de techniques, qui est testée et déjà utilisée, est formée par les techniques de traitement in situ, qui connaissent un développement considérable, aussi bien pour les sols pollués par des polluants organiques que les sols pollués par des métaux lourds.

Parmi les techniques utilisées pour le traitement "on site" ou "off site", donc sur sol excavé, on trouve : [11]

- ✓ Le traitement thermique ;
- ✓ L'extraction et la flottation ;
- ✓ Le stripping à l'air et à la vapeur ;
- ✓ Le traitement chimique ;
- ✓ le land fanning ;
- ✓ le traitement biologique ;

Parmi les techniques de traitement in situ, on distingue :

- ✓ l'extraction par lessivage ;
- ✓ l'électro-réhabilitation ;
- ✓ le stripping à l'air et à la vapeur ;
- ✓ le traitement biologique ;

**II-7-1- Elimination des métaux lourds contenus dans les eaux et les effluents liquides**

Le traitement des eaux ou effluents pollués par des métaux est réalisé en surface après pompage ou recueil des eaux polluées, par des procédés physico-chimiques classiques : précipitation dans une première phase, puis floculation ou ultrafiltration, ou échange d'ions sur résines ou sur minéraux pour éliminer les traces. A ces procédés, on ajoutera les procédés biologiques qui ne sont encore, pour la plupart, qu'au stade de recherche ou à la mise en œuvre sur pilotes. [11]

Il reste à noter que le traitement des effluents liquide le plus intéressant, est celui qui utilise le procédé d'adsorption des métaux lourds sur un minéral tel que les argiles, le charbon actif ou les zéolites vu son efficacité et ses moindres couts. [13]

**II-8- Conclusion**

En conclusion sur ce chapitre, les métaux lourds sont des éléments qui peuvent nuire à la santé humaine et à l'environnement, leur concentration doit être contrôlée et les effluents industriels qu'ils contiennent doivent être bien traités.

# Chapitre III

## Chapitre III

## l'adsorption

### III-1-Introduction

Une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété de certains matériaux solides à fixer sur leurs surfaces des polluants tels que les métaux lourds. [16]

### III-2- Historique

Le phénomène d'adsorption était utilisé depuis très longtemps dans la vie pratique, principalement par l'usage du charbon actif dans des applications médicales ou pour la purification d'eau. Il a cependant fallu attendre la fin du xviii<sup>e</sup> siècle pour que l'on commence à étudier la capture par un solide d'une espèce en phase gazeuse, puis d'un colorant en solution aqueuse et d'observer ensuite l'aspect exothermique de ce phénomène.

Les premières applications industrielles furent liées à l'adsorption sélective permettant la séparation de composés gazeux ou liquides, ouvrant la voie à de nombreuses applications telles que la purification d'eau ou d'air. La première analyse théorique de l'adsorption fut due à Irving Langmuir en 1914, elle décrivait l'adsorption d'une monocouche d'adsorbat sur une surface homogène sous la forme d'une équation, l'isotherme de Langmuir.

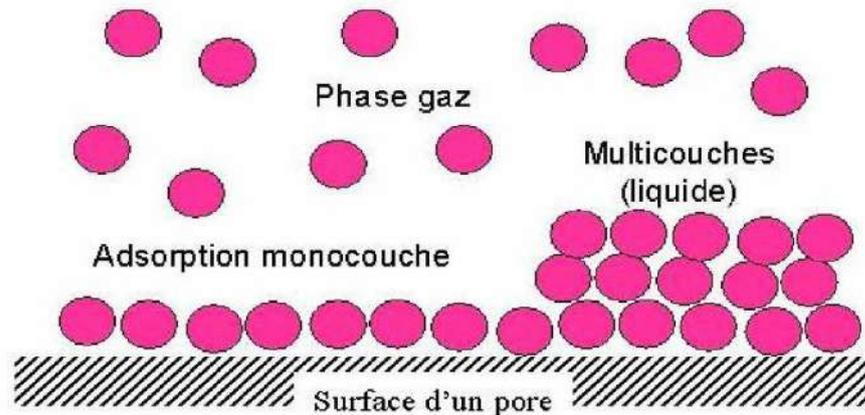
De très nombreux développements ont été publiés durant tout le xxe siècle pour prendre en compte l'adsorption multicouche sur des surfaces complexes. L'isotherme d'adsorption le plus utilisé est celui de Brunauer, Emmet et Teller, cette équation BET généralise l'approche de Langmuir à une adsorption multicouche et est devenue le modèle standard pour la détermination de la surface spécifique des solides. Les trois dernières décennies ont vu se développer de nombreux modèles utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité ou la méthode Monte-Carlo qui sont basées sur une description des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant à l'échelle moléculaire.

### III-3- Définition de l'adsorption

Le procédé d'adsorption, un phénomène de surface, est l'une des méthodes les plus largement utilisées pour l'élimination des polluants. Simple, peu coûteux (par rapport à d'autres procédés de séparation), et sans formation de boue, ce procédé fournit une alternative intéressante pour le traitement des eaux contaminées, en particulier si l'agent d'adsorption est

bon marché et ne nécessite pas d'étapes de prétraitement supplémentaires avant son application. [11]

D'une manière générale, l'adsorption est un procédé de séparation par lequel certains composants d'une phase sont fixés à la surface d'un adsorbant solide par des liaisons chimiques ou physiques. L'adsorption peut être classée comme physique ou chimique en fonction de la nature des forces mises en jeu. [11]



**Figure III-1:** phénomène d'adsorption [11]

### III-4- Types d'adsorption :

#### III-4-1 Adsorption physique : [16]

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals.

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [4].

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption Physique est complètement réversible. Le temps de résidence est de 1 ns à température 293°K
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles

### III-4-2- Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes. [16]

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Les principales différences entre la physisorption et la chimisorption sont présentées dans le tableau III-1.

**Tableau III-1:** Différences entre la physisorption et la chimisorption [26]

PROPRIETES	Physisorption	Chimisorption
Chaleur d'adsorption	Favorisée par une température élevée	Favorisée par une température élevée
Vitesse	Rapide (elle ne requiert pas d'énergie d'activation)	Moyenne (elle requiert une énergie d'activation qui ralentit le processus)
Liaison entre liquide et solide	Physique, type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
Etat de surface	Adsorption en multicouche possible	Adsorption en monocouche
Réversibilité	Très réversible	Difficilement réversible

### III-5- Le mécanisme d'adsorption

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du l'adsorbant. Ce processus se déroule en trois étapes (**Figure III-2**). [11]

#### 1- Diffusion externe

Elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide.

## 2- Diffusion interne:

Les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.

## 3- Réaction d'adsorption:

Elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide

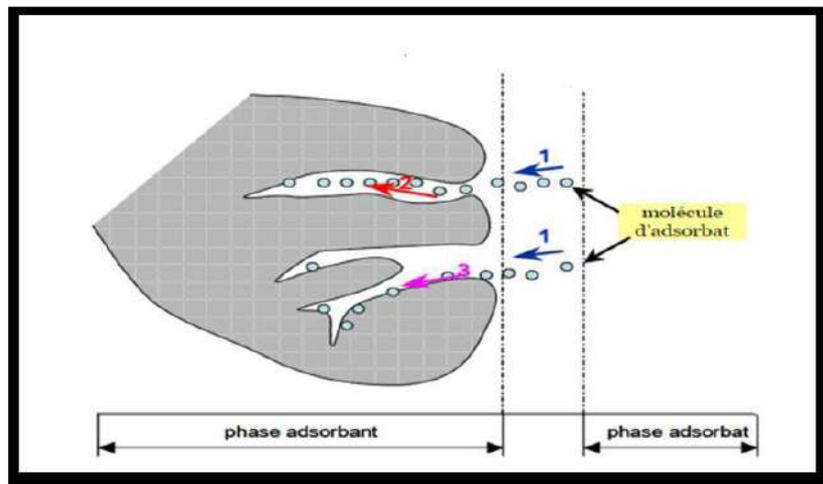


Figure III-2: Mécanisme d'adsorption[20]

### III-6- Facteurs influençant le phénomène d'adsorption :

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants; la température, nature de l'adsorbant et de l'adsorbant. [19]

#### III-6-1- 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-6-2- Facteurs caractérisant l'adsorbant :

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'adsorbant ;

- De sa solubilité: moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ;
- De sa concentration.

### III-6-3- Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques. [19]

#### d- La 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 spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est poreux.

#### e- La 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.

#### f- La 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.

### III-7- Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide. [16]

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique.

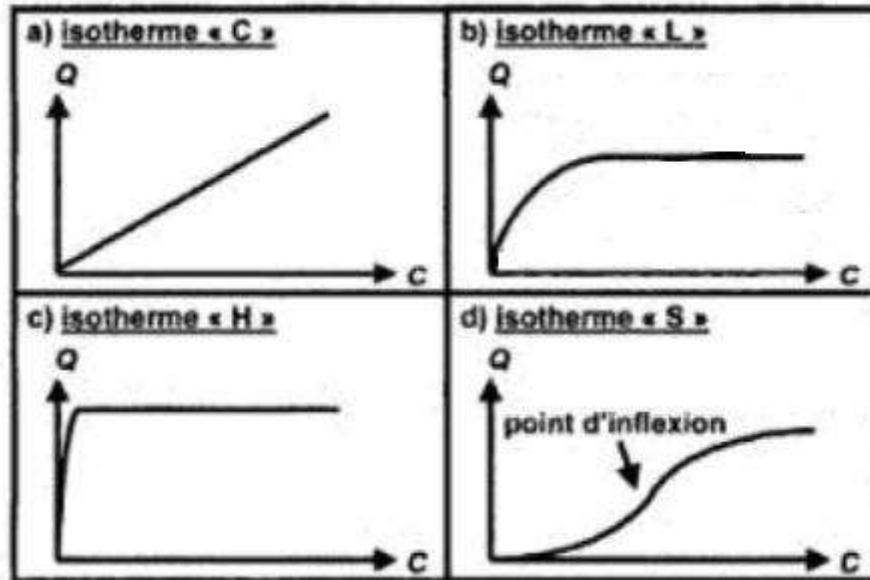


Figure III-3 : Types d'isothermes d'adsorption[17].

#### La classe S:

Les isothermes de cette classe décrivent la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbé-adsorbé est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbé. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules. Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité. [17]

#### La classe L:

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Ces isothermes, dites «Langmuir», sont les plus fréquentes. [17]

**La classe H**

Les isothermes de classe H décrivent une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représentent un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter le cas où le composé possède une grande affinité pour la phase solide. [16]

**La classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. [16]

**III-8- Modèles d'isothermes**

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées. [11]

**III-8-1- Isotherme de Langmuir**

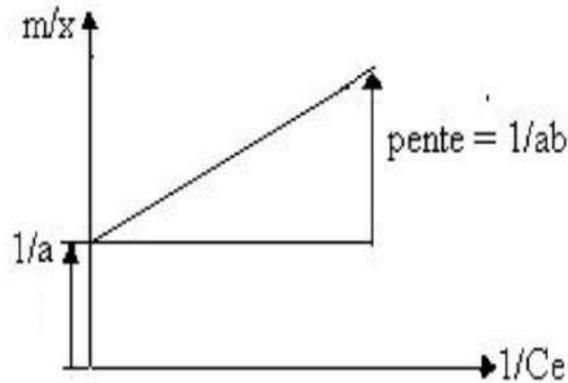
C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. [16]

A une température constante, la quantité adsorbée  $q_e$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K_L$  par l'équation III-1:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{III-1}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad \text{III-2}$$



**Figure III-4 :** Linéarisation de l'isotherme de Langmuir

avec :

$q_e$  : quantité d'adsorbant adsorbée à l'équilibre par un gramme d'adsorbant (mg/g)

$$q_e = \frac{x}{m}$$

$x$ : masse de l'adsorbant (métal) en mg.

$m$ : masse de l'adsorbant en g.

$q_m$  : quantité d'adsorbant nécessaire pour couvrir la première couche de l'adsorbant (mg/g)

$$\frac{1}{q_m} = \frac{1}{a}$$

$K_L$  : constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (l/mg)

$$\frac{1}{q_m \cdot K_L} = \frac{1}{a \cdot b}$$

$C_e$  : concentration de l'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

En traçant  $\frac{1}{q_e}$  en fonction de  $\frac{1}{C_e}$  on obtient une droite de pente  $\frac{1}{q_m \cdot K_L}$  et d'ordonnée à l'origine

$\frac{1}{q_m}$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $q_m$  et  $K_L$ .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer :

- sa simplicité
- les paramètres  $q_m$  et  $K_L$  ont un sens physique. La valeur de  $K_L$  est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de  $q_m$  exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle : l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la

surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface. [17]

### III-8-2- Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle se présente sous la forme: [17]

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{III-3}$$

Avec :

$q_e$  : quantité d'adsorbat adsorbée par gramme de solide à l'équilibre (mg/g)

$C_e$  : concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L)

$K_F$  et  $n$  : constantes de Freundlich, déterminées expérimentalement, avec  $n$  généralement supérieur à 1.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{III-4}$$

En traçant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , on obtient une droite de pente  $\frac{1}{n}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\ln K_F$ , d'où on tire les constantes de Freundlich  $K_F$  et  $n$ .

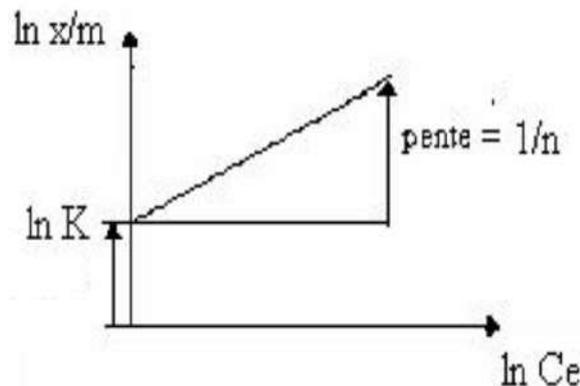


Figure III-5 : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich

**III-8-3- Isotherme de Temkin :**

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement ;

Cette linéarité peut être due à : [17]

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta q} \cdot \ln K_e \cdot C_e \quad \text{III-5}$$

Avec

$q_e/q_m$  : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant

$C_e$  : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

$q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

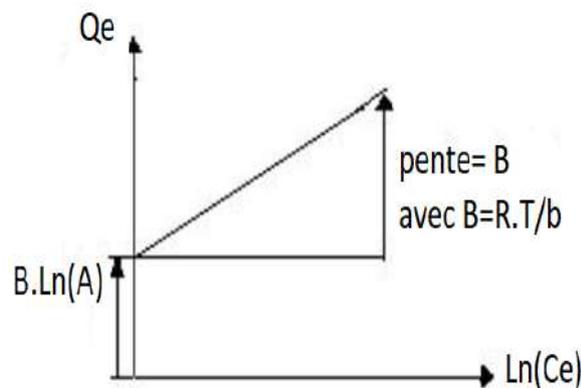
$q_m$  : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

$K_e$  : Constante d'équilibre

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à

$$q_e = \left[ q_m \frac{RT}{\Delta q} \right] \cdot \ln C_e + \left[ q_m \frac{RT}{\Delta q} \right] \cdot K_e \quad \text{III-6}$$

En traçant  $q_e = f(\ln C_e)$ , on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption  $\Delta q$  et la constante d'équilibre  $K_e$ .



**Figure III-6:** Linéarisation de l'isotherme de Temkin

### III-9- Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice..) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques...). Ainsi certaines argiles comme les bentonites ont une surface, accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturel.

La température définit la nature de l'adsorption, peut également influencer la capacité d'adsorption. Du fait de l'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Il est toujours intéressant d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Le travail à des températures inférieures à 40 °C est préconisé. [21]

### III-10- Capacité d'adsorption

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{III - 7}$$

$Q_e$  : Capacité d'adsorption du support (mg.g<sup>-1</sup>).

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

$C_t$  : Concentration du substrat (mg.L<sup>-1</sup>) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse de l'adsorbant (métal) (g).

### III-11- Utilisation de l'adsorption

Les principales utilisations d'adsorption sont :

- Séparation et purification des gaz : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants.

- Séparation liquides : la fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solution aqueuses de sucre.
  - Traitement des eaux issues des différentes industries agroalimentaires, textiles....etc).
- [22]

### III-12- Critères du choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance des quatre critères suivants: [25]

- La surface spécifique
- La distribution de tailles des grains
- Le facteur de forme ou de rugosité
- La distribution des tailles de pores.

Chacun de ces grandeurs donne une information de nature différente du point de vue pratique, la surface spécifique mesure de capacité de sorption de l'adsorbant.

La distribution de tailles de particules détermine les facteurs technologiques tels que la perte de charge lors de l'écoulement. Le facteur de forme est en rapport avec les propriétés mécaniques du solide, en particulier sa résistance. La distribution des tailles de pores joue un rôle important dans les cinétiques globales du processus d'adsorption.

### III-13- Exemples d'adsorbants utilisés

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

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants :

#### Les zéolithes

Les zéolithes ne sont pas coûteuses, elles ont une large répartition géographique. L'une des premières applications de la zéolithe naturelle dans l'élimination des métaux lourds de la solution aqueuse remonte à la fin des années 70. Dans la dernière décennie, on a eu un intérêt croissant dans l'utilisation de zéolithes naturelles comme échangeur de cations dans le traitement des effluents contenant des métaux lourds. L'adsorption sur les particules zéolithiques est un processus complexe en raison de leur structure poreuse, présence d'ions échangeables, les surfaces intérieures et extérieures chargées, l'hétérogénéité minéralogique.

Les zéolithes permettent la séparation des molécules d'un mélange selon leur taille et leur forme, par exemple la séparation des hydrocarbures à chaîne linéaire et à chaîne ramifiée

### **Gels de silice**

Les gels de Silice ( $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ ) se présentent sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å. Ils s'obtiennent par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Ils sont utilisés pour ôter l'eau de divers gaz, mais aussi, parfois, pour la séparation d'hydrocarbures.

### **Alumines activées**

Les alumines activées disposent d'une surface de 200 à 500  $\text{m}^2/\text{g}$  avec des pores de 20 à 140 Å. Elles sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine.

Elles sont très hydrophile et ont une affinité réelle pour l'eau et sont souvent utilisées pour sécher différents gaz.

### **Argiles**

Parmi les matériaux naturels, l'argile est considérée comme un bon adsorbant suite à son faible coût, sa disponibilité en abondance, et surtout grâce à ses bonnes propriétés d'adsorption. Il existe différents types d'argiles telles que bentonite, argile commune, l'argile réfractaire, terre de Fuller et de kaolinite. On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argiles (bentonite, kaolinite, terre de Fuller...), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage. Ils sont généralement utilisés pour la décoloration et la purification des huiles minérales.

### **Charbon actif**

Le charbon activé élimine les impuretés de l'eau en les fixant et en les faisant s'accumuler à sa surface, c'est pourquoi une grande surface par unité de volume et une forme poreuse constituent les caractéristiques les plus essentielles d'un charbon actif.

La fixation des impuretés dépend de la grosseur des pores de charbon actif. Ainsi, certaines molécules ne peuvent pas être adsorbées par des pores de trop petites tailles par rapport à leur grosseur. Les qualités d'adsorption du charbon actif sont fonction des matières premières et des procédés d'activation. Ce type d'adsorbant peut être produit à partir de différents matériaux comme le bois, le charbon, les noyaux de fruits.

### III-14- Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. C'est un outil très important au même titre que les isothermes d'adsorption qui permet de comprendre le ou les mécanismes du processus d'adsorption, d'évaluer et d'interpréter les paramètres thermodynamiques .

La littérature fournit plusieurs modèles qui permettent d'examiner le ou les mécanismes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire. [26]

#### III-14-1-Modèle de pseudo-premier ordre

L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre exprimé par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_t(q_e - q_t) \quad \text{III - 8}$$

Après intégration entre  $q_e$  et  $t$  pour le temps et entre  $q_e$  et  $q_t$  pour la quantité adsorbée, on obtient :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad \text{III-9}$$

Avec ;

$q_e$  et  $q_t$  les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  respectivement et  $K_1$  la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ).

#### III-14-2- Modèle de pseudo- deuxième ordre

Ce modèle attribué à Ho et Mc Kay s'exprime comme suit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{III-10}$$

L'intégration entre  $q_e$  et  $t$  pour le temps et  $q_e$  et  $q_t$  pour la quantité adsorbée conduit à:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{III-11}$$

$K_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

### III-15- Thermodynamique d'adsorption

Un phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique: [10]

- endothermique si  $\Delta H > 0$
- exothermique si  $\Delta H < 0$

Le type d'adsorption étudié peut être connu à partir de la valeur de  $\Delta H$ , cette dernière est calculée à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_d \quad \text{III-12}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{III-13}$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad \text{III-14}$$

Avec:

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \quad \text{III-15}$$

Où :  $K_d$  : 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)

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat

$C_e$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

R : constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole. K)

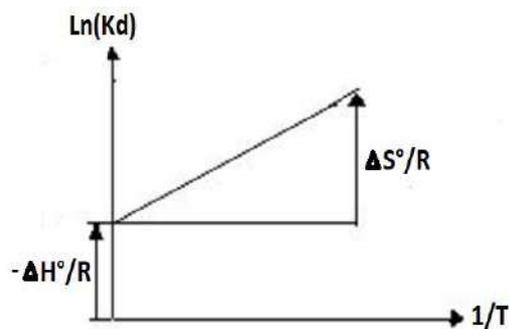


Figure III-5 : Thermodynamique d'adsorption

### III-14- Conclusion

Dans ce chapitre nous avons détaillé le phénomène d'adsorption, son mécanisme et ses différents types, ainsi que quelques exemples d'adsorbants les plus employés. Le chapitre est terminé par une aperçue sur les différents modèles cinétiques adoptés dans l'adsorption et un détail sur la quantification des différentes grandeurs thermodynamiques mises en jeu lors de l'adsorption

# Chapitre IV

## Chapitre IV

## Matériels et Méthodes

### IV -1- Introduction

Tous le travail expérimental de ce mémoire à été conduit au laboratoire de Mathématiques et Sciences Appliquées (LMSA) de l'université de Ghardaia, il comprend deux grands ensembles de tests : le premier concerne l'effet des paramètres influents sur le taux de récupération de quelques métaux lourds (Zn, Cu et Cd) de leurs solution aqueuse, telle que : concentration initiale en métal, pH, température et temps de contact. Le deuxième c'est l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de ces métaux lourds sur la zéolite étudiée.

### IV -2- Matériels utilisés

#### IV -2- 1 – L'adsorbant (zéolite Y)

L'adsorbant utilisée est une zéolite synthétique sous forme de poudre blanche cristallisée, de formule brute  $9\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 3\text{Na}_2\text{O} : 120\text{H}_2\text{O}$ , synthétisée par voie hydrothermale dans un réacteur à base de tétrafluorure de polyéthylène (PTFE) de 40 mL de volume. La zéolite a été synthétisée en 2017 dans le cadre d'une thèse de Doctorat et identifiée et caractérisée par DRX, MEB et FTIR (photo 1, 2 et 3 en annexe) au laboratoire de Mathématiques et Sciences Appliquées (LMSA) de l'université de Ghardaia. [27]

#### IV -2-2 – L'adsorbat (métaux lourds)

Les adsorbats étudiés sont les métaux lourds : zinc, cadmium et cuivre qui ont été 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  $\text{Cu}(\text{SO}_4)_3,5\text{H}_2\text{O}$ , (photo 4, 5 et 6 en annexes).

#### IV -2-3 – Acides et bases

L'acide chlorhydrique HCl (Biochem Chemopharma de pureté 35-38%) et la soude NaOH en pastilles (Biochem Chemopharma) ont été utilisés pour ajuster le pH des solutions (photo 7 et 8 en annexes).

#### IV -2-4- Appareillage

Différent matériel de laboratoire a été utilisé dans le protocole expérimental, à savoir : Balance de précision (photo 9 en annexes), bain marie (photo 10 en annexes), plaque chauffante munie d'un agitateur (photo 11 en annexes), pH-mètre (photo 12) et verreries de laboratoire.

#### IV -3- Procédure expérimentale

##### IV -3-1 – 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

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 -3 – 2- Etude de l'effet des paramètres

##### IV -3 -2-1- Effet de la concentration

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale en métal sur l'efficacité d'adsorption de la zéolite à différentes concentrations de métaux lourds, des études d'adsorption sur le zinc, le cadmium et le cuivre ont été réalisées en traitant différentes concentrations initiales du métal à température modérée 25 °C, comme suit : 10 , 25, 50, 100 ; 150 mg/l en métal, Le volume de la solution est de 100 mL agitée dans 0.1 mg de zéolite pendant une période de 2 H. Les solutions ont été ensuite centrifugées dans une centrifugeuse (photo 13 en annexes) pour se débarrasser du solide et la partie claire est recueillie dans flacons en verre et acheminée au laboratoire pour analyse. Le dosage de ces derniers a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique après étalonnage des solutions de métaux ( photo 14 en annexes) et le rendement d'élimination de chaque métal a été déterminé.

### IV -3 – 1- 2 – Effet du temps

Le temps d'agitation est un paramètre important dans l'adsorption. Pour étudier l'effet de ce paramètre, des essais d'extraction du zinc, cuivre et cadmium, de concentration 100 mg/L dans 100 mL de solution, ont été effectués en changeant le temps d'agitation dans 0.1 g de zéolite pendant 30, 60, 90, 120 et 150 minutes. Les échantillons ont été ensuite centrifugés et les concentrations en métal ont été mesurées et les rendements d'élimination calculés.

### IV -3-1-3- Effet du pH

L'étude de l'effet du pH sur l'élimination des métaux lourds est étudiée en effectuant plusieurs expériences d'extraction du Zn, Cu et Cd à différents pH. La valeur de celui-ci est ajustée dans l'intervalle des faibles pH, et mesuré à l'aide d'un pH-mètre, en ajoutant quelques gouttes d'acide HCl (1N) et dans l'intervalle basique en ajoutant des gouttes de NaOH (1N). Des extractions ont été effectuées à 2.7, 4, 7, 9 et 9.6 unités de pH pendant 1H. Les solutions de départ sont à 100 mg/L en métal et de volume 100 mL et la quantité de zéolite est de 0.1 g..

### IV -3-1-4- Effet de le Température

Pour l'étude de l'effet de la température sur l'efficacité d'adsorption des métaux lourds, des solutions de Zn, Cd et Cu de concentration égale à 100 mg/l de volume 100 mL ont été préparées et agitées pendant 1H dans 0.1 g de zéolite, et la température a été variée dans chaque opération pour des valeurs de 15, 25, 35 et 45 ° C , en utilisant un bain marie pour garder la températures constante durant la période de contact. A la fin de l'opération, les concentrations finales en métaux sont évaluées et les rendements calculés.

- Il est à noter que les rendements d'élimination R% et les quantités à l'équilibre  $Q_e$  des métaux lourds ont été évalués à partir des relations mentionnées dans les équations suivant :

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100$$

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

## **IV -4 Etude de la thermodynamique de l'adsorption**

### **IV -4-1 – Isothermes d'adsorption**

Les modèles de Langmuir, Freundlich, et Temkin ont été appliqués pour les cas d'adsorptions étudiés et les paramètres de chaque modèle ont été déterminés, pour cela, plusieurs expérimentation d'adsorption sont effectuées à différentes concentrations initiales de 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.

La modélisation consiste à étudier les variations de la quantité adsorbée, en termes du rapport X/m en fonction de la concentration à l'équilibre, et d'appliquer les relations relatives à chacun des modèles susmentionnés.

### **IV -4-2 – Détermination des grandeurs thermodynamiques**

Une série d'extraction de solutions de 100 mg/L dans 0.1 g de zéolite, à différentes températures, a été effectuée pour chaque métal, allant de 15 à 45 °C. Celle-ci a été ajustée à l'aide d'un bain marie. Dans chaque cas, la constante d'adsorption  $K_d$  a été mesurée et les grandeurs thermodynamiques, telles que : enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ), enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et entropie ( $\Delta S^\circ$ ) ont été évaluées, pour chaque métal, à partir des équations III-12, III-14 et III-15.

### **IV -5 – Etude de la cinétique de l'adsorption**

La cinétique d'adsorption est l'une des caractéristiques importante qui définit l'efficacité de l'adsorption. L'étude cinétique consiste à faire plusieurs extractions des métaux étudiés, à concentrations initiales variables en métal, dans des intervalles de temps variables. Les concentrations mesurées au temps t sont déterminées et les quantités adsorbées  $Q_t$  sont évaluées à chaque essai.

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-deuxième ordre (formules III-9 et III-11) sont appliqués pour les valeurs trouvées afin de vérifier lequel des modèles est convenable aux cas étudiés.

# Chapitre V

## Chapitre V

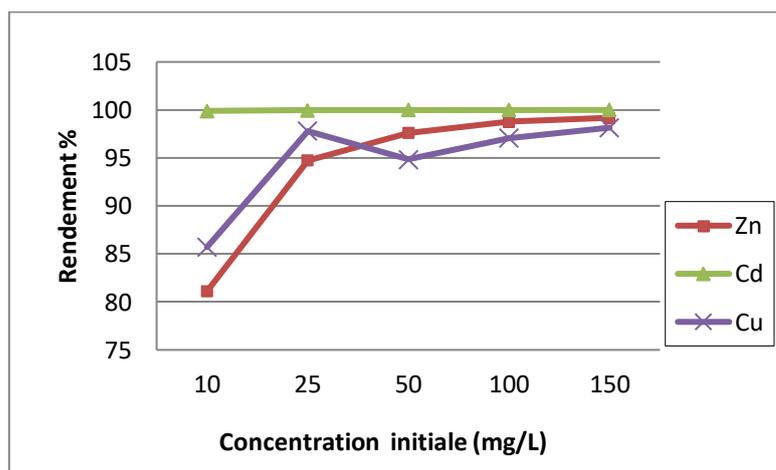
## Résultat et discussion

### V-1- Introduction

Ce chapitre illustre les différents résultats obtenus de l'étude des différents paramètres influents sur le rendement d'élimination des métaux lourds (zinc, cuivre et cadmium) de leurs solution aqueuse par la zéolite Na-Y, synthétisée, identifiée et caractérisée au laboratoire de Mathématique et sciences appliquées (LMSA) de l'université de Ghardaia [27]. Il s'agit des paramètres concentration initiale du métal, pH de la solution aqueuse, temps de contact et température. L'étude cinétique a été effectuée afin de définir l'ordre cinétique du phénomène d'adsorption et de calculer sa vitesse. Le chapitre est terminé par une étude thermodynamique dont le but est de déterminer les énergies mises en jeux lors de l'adsorption des métaux sur la zéolite et de caractériser le phénomène d'adsorption s'il s'agit d'une réaction chimique ou d'un phénomène purement physique.

### V-2- Effet de la concentration

Les résultats montrent que lorsqu'on augmente la concentration initiale des ions de zinc, cadmium et cuivre, d'une solution aqueuse de volume 100 ml, et après agitation de celles-ci avec 0.1 g de zéolite Y pendant 2 heures, à température ambiante de 25 ° C, pH neutre, par changement de la concentration initiale du métal de 10, 25, 50, 100 et 150 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V-1, ci-dessous.

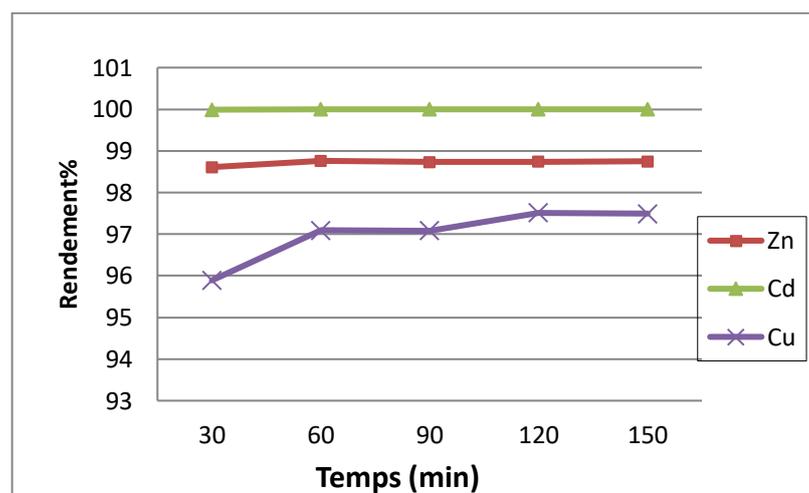


**Figure V-1:** Effet de la concentration initiale de la solution sur la capacité d'adsorption de la zéolite (T=25C°. pH 6.8, t=2H)

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption des métaux augmente en fonction de la concentration jusqu'à atteindre un palier de saturation à partir de 100 mg/L pour les trois métaux. Le rendement d'élimination de ces métaux atteint son maximum, au-delà de la concentration mentionnée, il est de 98.7% pour le zinc, 99.99% pour le cadmium et 97.1% pour le cuivre.

### V-3- Effet du temps

Les résultats de suivi de l'évolution de la capacité de l'élimination des métaux lourds en fonction du temps sont illustrés à la figure V-2 ci-après. On constate qu'au fur et à mesure qu'on augmente le temps de contact de la solution avec la zéolite, le rendement augmente, celui-ci se stabilise et reste constant au-delà de 60 mn, noté temps d'équilibre. Au bout de ce temps, les métaux sont presque en totalité éliminés. En effet au Temps d'équilibre, les taux d'élimination ont atteint 98.76% en matière de zinc, 99.99 en cadmium et 97.09% en termes de cuivre.



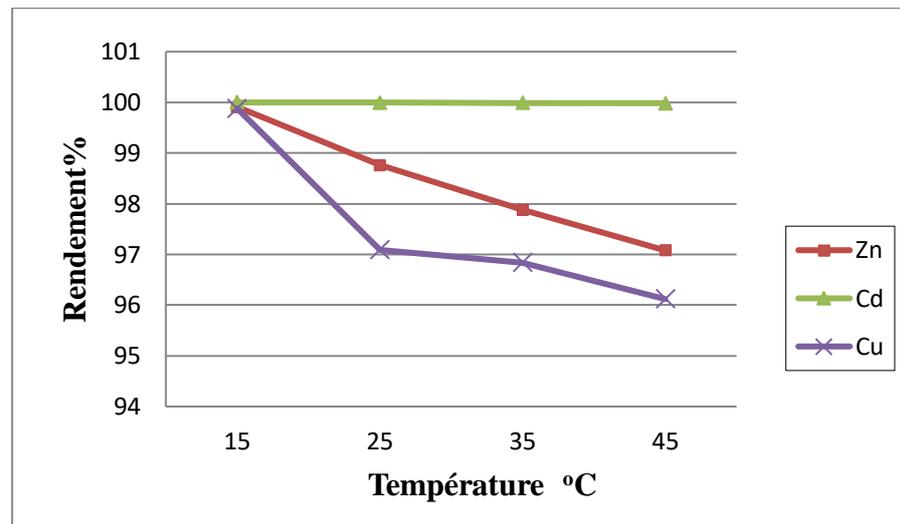
**Figure V-2:** Effet du temps sur la capacité d'adsorption de la zéolite Y (  $C_0=100$  mg/l.  $T=25C^\circ$ .  $pH=6.8$ )

Il est possible de voir que l'adsorption du cuivre se produit en deux étapes, la première étape se produit dans un délai de 30 minutes à 60 minutes et la deuxième étape reste une absorption relativement stable et conduit à l'état d'équilibre, ce résultat a été aussi signalé par Babakhouya N. et al. Dans son étude de l'élimination du cadmium par le charbon actif [28].

Tandis que la cinétique d'absorption du zinc et du cadmium, par la zéolite Y, est à peu près stabilisée.

Le processus d'adsorption est généralement rapide; l'étape rapide peut indiquer que ce processus d'absorption reprendra principalement à la surface, tandis que l'étape lente indique qu'elle se produit à l'intérieur des pores de la zéolite.

#### V-4- Effet de température

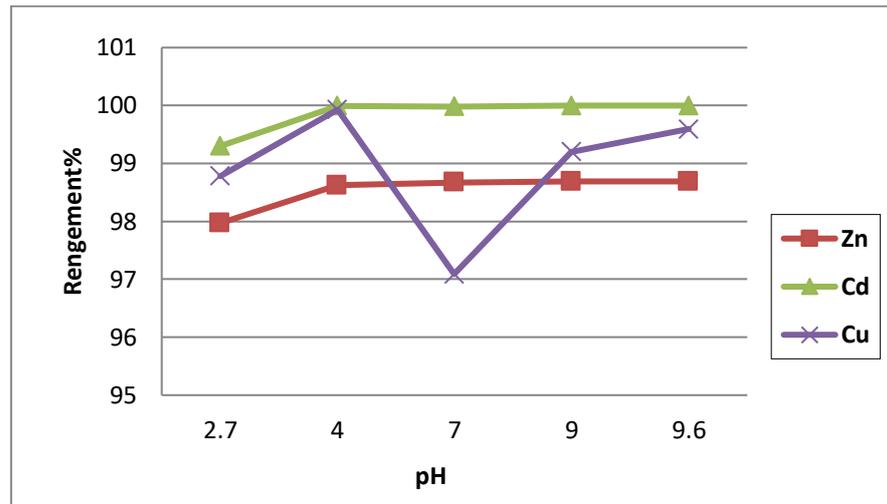


**Figure V-3:** Effet de la température sur la capacité d'adsorption de la zéolite Y ( C=100 mg/l. pH=6.8. t= 60 min)

La figure V-3 montre un effet marqué de la température sur le taux d'adsorption des différents métaux étudiés. En ce qui concerne le cadmium, nous remarquons qu'il n'y'a presque aucun changement dans l'absorption vu la très grande capacité d'élimination de ce métal par la zéolite. Pour ce qui est de rétention de zinc et de cuivre, nous observons que l'augmentation de la température entraîne une diminution de la capacité d'adsorption.

#### V-5- Effet du pH

Le pH est aussi un paramètre ayant un effet important sur la capacité d'adsorption des métaux par les faujasites [29]. Le contrôle de l'efficacité d'adsorption des métaux étudiée par la zéolite Y, à différents degrés d'acidité, en faisant varier le pH des gammes de pH acides aux gammes de pH basiques. L'essai a été effectué pour des volumes 100 mL de solutions aqueuses de Zn, Cd et Cu de concentration initiale de 100 mg/L en métal, agitées dans 0.1 g de zéolite Y. Les rendements d'adsorption en fonction du pH sont illustrés dans la figure V-4.



**Figure V-4 :** Effet du pH sur l'absorption de la zéolite Y

( C=100 mg/l. T=25C°. t= 60 min)

Pour le zinc et le cadmium, aux pH acides, situés entre 2 à 4 unités de pH, l'adsorption est minimale, au-delà de pH=4, les rendements sont maximum et atteignent des valeurs plus de 98% comme valeurs d'équilibre pour le zinc et le cadmium. Le rendement chute dans le cas du cuivre à la valeur de 97% à pH 7 puis reprend sa croissance à des valeurs proches de 99.5%.

Ces résultats indiquent que l'efficacité de l'absorption est obtenue dans les régions de pH légèrement basiques.

## V-6- Etude thermodynamique de l'adsorption

### V-6 -1 Modélisation des isothermes d'adsorption

Afin de vérifier la nature des isothermes mis en jeu dans le phénomène d'adsorption des métaux étudiés, sur la zéolite, nous avons appliqué les modèles linéaires adoptés par Langmuir, Freundlich et Temkin. Le tableau V-1: récapitule les résultats d'adsorption de Zn, Cd et Cu contenus en solution aqueuse, à température ambiante de 25 C° et à pH entre 6 et 8. L'adsorption est effectuée à différentes concentrations initiales de ces métaux, allant de 10 à 150 mg/L.

La modélisation consiste à étudier les variations de la quantité adsorbée en termes de X/m en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$ .

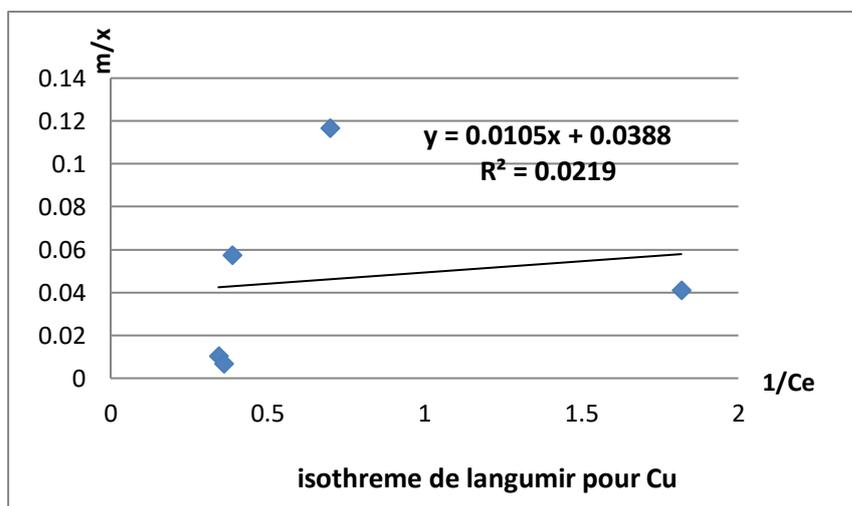
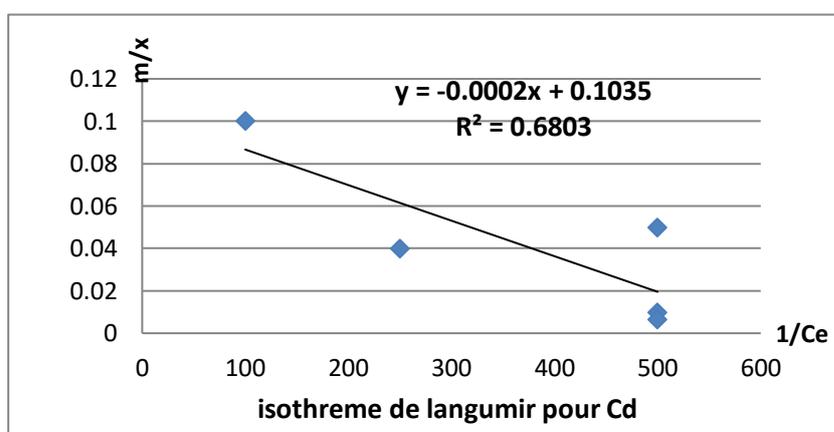
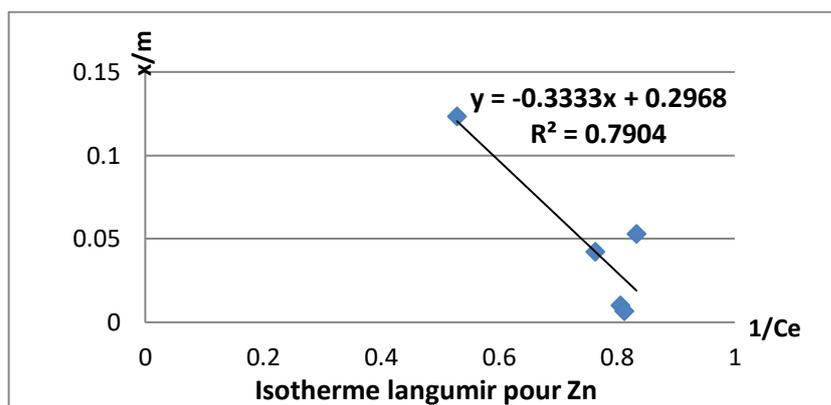
**Tableau V-1:** Résultats de l'étude des isothermes d'adsorption

( T :25C°, t : 60 mn, v :400 tr/min)

Métal	m (g)	C0 (mg/L)	Ce (mg/L)	R %	X/m (mg/g)	m/X (g/mg)	1/Ce (L/mg)	Ln(X/m)	Ln(Ce)
Zn	0,1	10	1,89	81,1	8,11	0,1233	0,5291	0,90902	0,27646
		25	1,31	94,76	23,69	0,04221	0,76336	1,37457	0,11727
		20	1,2	97,6	18,8	0,05319	0,83333	1,27416	0,07918
		100	1,24	98,76	98,76	0,01013	0,80645	1,99458	0,09342
		150	1,23	99,18	148,77	0,00672	0,81301	2,17252	0,08991
Cd	0,1	10	0,01	99,9	9,99	0,1001	100	0,99957	-2
		25	0,004	99,984	24,996	0,04001	250	1,39787	-2,3979
		20	0,002	99,996	19,998	0,05001	500	1,30099	-2,699
		100	0,002	99,996	99,998	0,01	500	1,99999	-2,699
		150	0,002	99,9987	149,998	0,00667	500	2,17609	-2,699
Cu	0,1	10	1,43	85,7	8,57	0,11669	0,6993	0,93298	0,15534
		25	0,55	97,8	24,45	0,0409	1,81818	1,38828	-0,2596
		20	2,58	94,84	17,42	0,05741	0,3876	1,24105	0,41162
		100	2,91	97,09	97,09	0,0103	0,34364	1,98717	0,46389
		150	2,77	98,1533	147,23	0,00679	0,36101	2,168	0,44248

**a- isotherme de Langmuir**

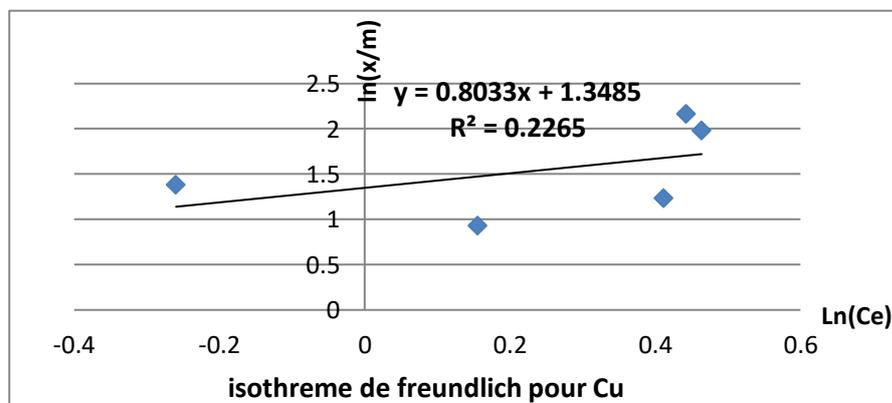
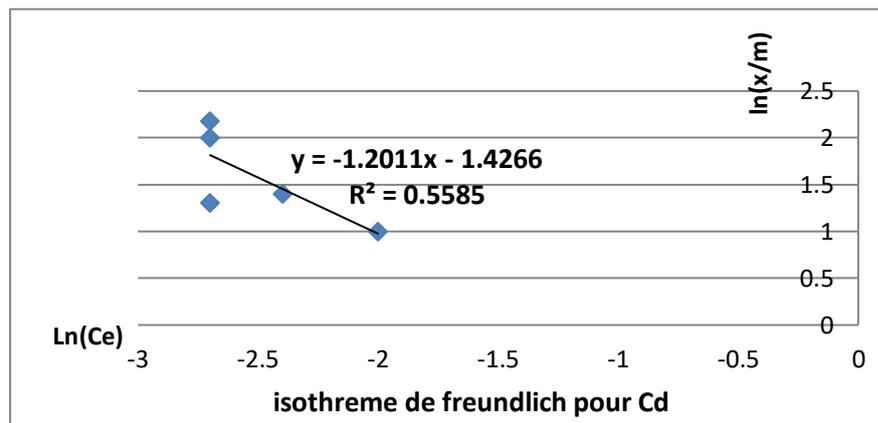
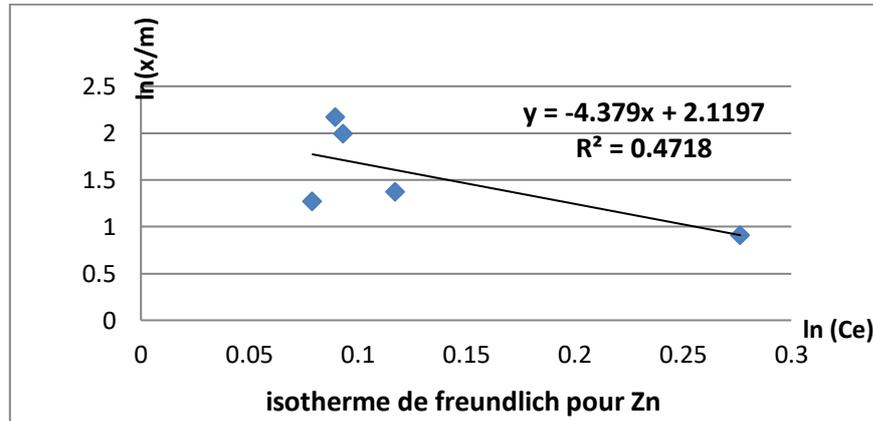
L'application du modèle de l'isotherme de Langmuir consiste à étudier les variations de la quantité adsorbée, en termes de  $m/x$ , en fonction de  $1/C_e$  pour les trois métaux étudiés et de tirer les paramètres de l'équation caractéristique de ce modèle, pour chaque métal. Les résultats sont présentés dans le tableau V-2 et les figures V-5 (a, b et c) ci-dessous.



**Figure V-5:** application du modèle de l'isotherme de Langmuir Pour l'adsorption du Zn , Cd et Cu sur la zéolite Y.

### b- Isotherme de Freundlich

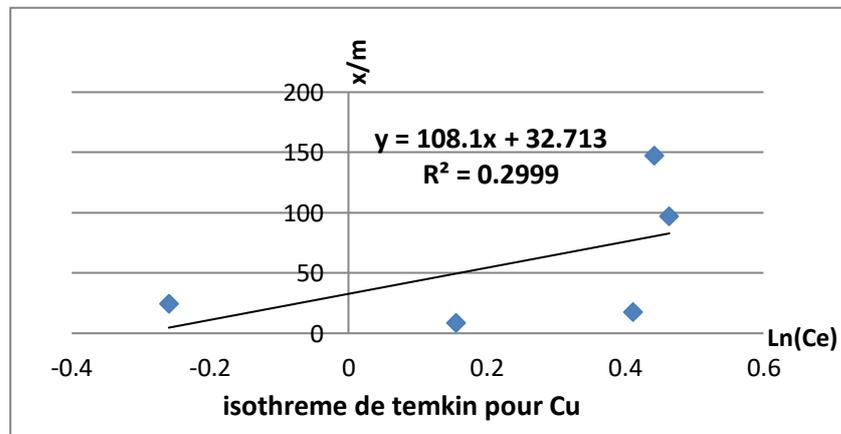
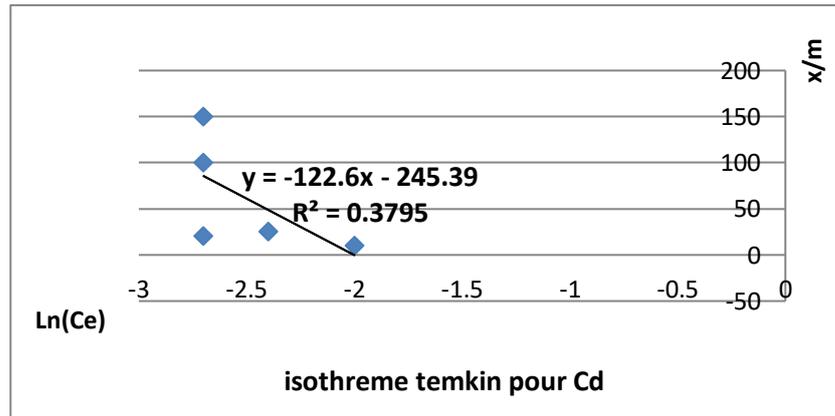
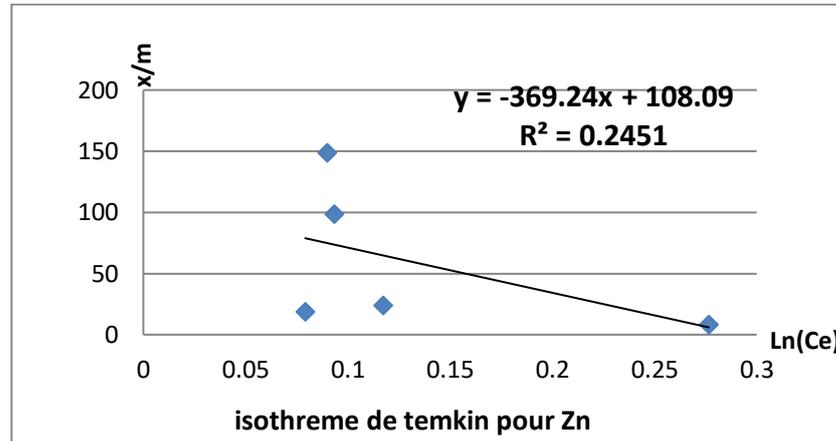
L'application du modèle de Freundlich prévoit la linéarisation du graphe portant les variations de  $\ln(x/m)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ . Les résultats des formes linéaires et des constantes des modèles sont portés sur la figure V-6 (a,b etc) et le tableau V-2, ci-après.



**Figure V-6:** Linéarisation du modèle de Freundlich appliquée à l'isotherme d'adsorption de Zn , Cd et Cu sur la zéolite Y.

**c- isotherme de Temkin :**

Les résultats de l'application du modèle de Temkin montrent que pour la zéolite Y, la chaleur d'adsorption et le  $K_0$  diminuent avec la température. Les constantes du modèles sont portés sur la figure V-7 et le tableau V-2, ci-après.



**Figure V-7:** Linéarisation du modèle de Temkin appliquée à l'isotherme d'adsorption de Zn , Cd et Cu sur la zéolite Y.

**Tableau V-2:** Paramètres équationnels des modèles de Freundlich, de Langmuir et de Temkin pour l'adsorption du Zn , Cd et Cu sur la zéolite Y

Les métaux lourds	paramètres de Langmuir			paramètres de Freundlich			paramètres de Temkin		
	1/ab	1/a	R <sup>2</sup>	1/n	Lnk	R <sup>2</sup>	B	BlnA	R <sup>2</sup>
Zn	0.296	0.333	0.790	2.119	-4.379	0.471	108	-379.2	0.245
Cd	0.103	0	0.680	-1.426	-1.021	0.558	-245.3	-122.6	0.379
Cu	0.038	0.010	0.021	1.348	0.803	0.226	32.71	108.1	0.299

Les données préliminaires pour les valeurs R<sup>2</sup>, comme indiqué dans le tableau précédent, montrent que les modèles de Freundlich, de Langmuir et Temkin semblent indiquer clairement la prévision de l'adsorption de cuivre, de zinc et de cadmium sur la zéolite . Ces modèles prévoient, normalement, une adsorption en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées. Dans le cas de Langmuir, ces sites sont énergétiquement équivalents. Dans le cas de Freundlich il y a coexistence de sites d'énergies différentes, distribués exponentiellement en fonction de la chaleur d'adsorption.

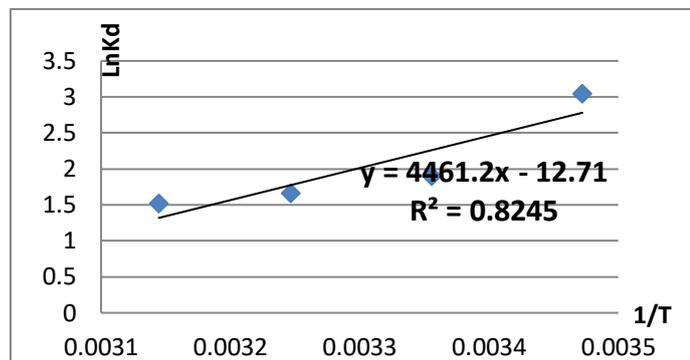
Les résultats montrent clairement que le modèle de Langmuir convient mieux au processus d'adsorption du zinc et du cadmium. En ce qui concerne le cuivre, les coefficients de corrélation sont très faibles, mais c'est le modèle de Temkin qui conviennent mieux aux données d'adsorption de cet élément.

#### V-6 -2- Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption :

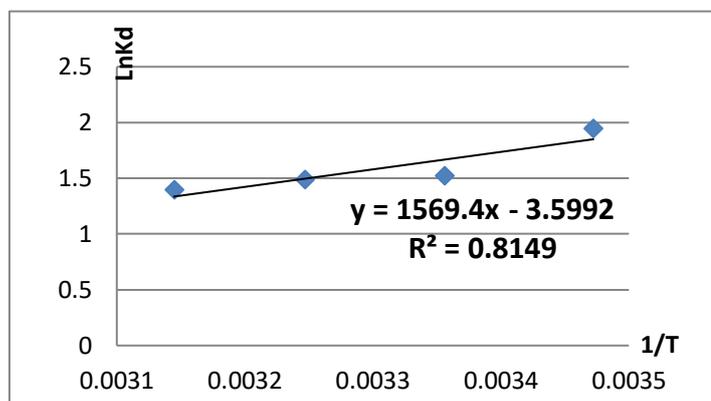
Dans le but de déterminer la nature du phénomène d'adsorption, s'il s'agit d'une physisorption ou une chimisorption, l'étude des isothermes est complétée par une étude thermodynamique succincte du phénomène d'adsorption, consistant à faire plusieurs agitations de solutions de 100 mg/L dans 0.1 g de zéolite, à différentes températures, allant de 15 à 45 °C. 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, après linéarisation de l'équation modèle suivante :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

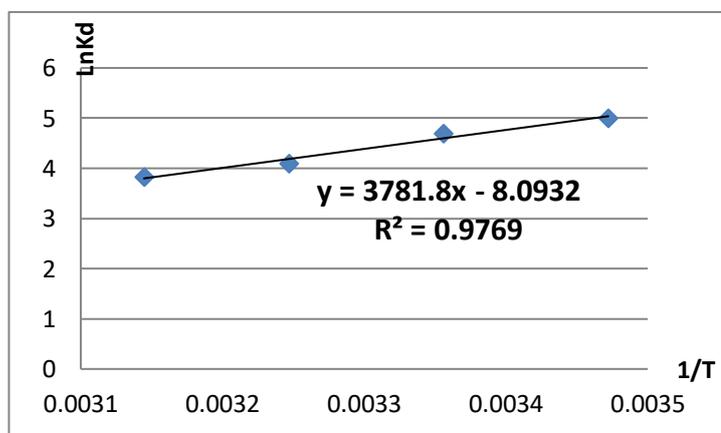
Les résultats de l'étude sont portés sur les figures V-8, V-9 et V-10 et le tableau V-3 ci-dessous.



**Figure V-8:** Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de Zn par la zéolite Y



**Figure V-9:** Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de Cd par la zéolite Y.



**Figure V-10:** Détermination des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de Cu par la zéolite Y.

**Tableau V-3:** Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption des métaux lourds Zn, Cd et Cu par la zéolite Y.

Métal	Etude Thermodynamiques		
	$\Delta H^\circ$ (KJ/mole)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mole/K)	$R^2$
<b>Zn</b>	-37,07091	-0,10562	0.824
<b>Cd</b>	-13,03839	-0,029908	0.814
<b>Cu</b>	-31,42011	-0,029908	0.976

Les valeurs élevées des coefficients de corrélation  $R^2$ , proches de l'unité suggèrent que les modèles linéarisés représentent en bonne partie le phénomène d'adsorption des trois métaux étudiés.

D'autre part, les valeurs négatives de  $\Delta H^\circ$  (Tableau V-3), confirment que l'adsorption des métaux lourds, sur la zéolite, est un processus exothermique. De même, les faibles valeurs des enthalpies mise en jeu ( $\Delta H^\circ < 40$  K Joule/mole), ce qui nous permet de conclure qu'il s'agit d'un phénomène de physisorption pour tous les cas étudiés.

#### V-7 - Etude de la cinétique d'adsorption :

L'étude cinétique de l'adsorption consiste à faire plusieurs extractions à concentrations initiales variables en métal, dans des intervalles de temps variables. La concentration mesurée au temps  $t$  est déterminée et la quantité adsorbée  $Q_t$  est évaluée à chaque essai, les résultats trouvés sont présentés dans les tableaux V-1, V-2 et V-3 ci-dessous.

**Tableau V- 4 : Résultats de l'étude cinétique pour le Zinc.**

Métal	t (min)	C0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Ct (mg/L)	Ct-Ce (mg/L)	Qt (mg/g)	Qt-Qe (mg/g)	Ln(Qt-Qe)	t/Qt (mn.L/mg)
Zn	30	25	1,31	6,11	4,8	18,89	4,8	0,68124	1,58814
		50	1,2	2,9	1,7	47,1	1,7	0,23045	0,63694
		100	1,24	1,39	0,15	98,61	0,15	-0,82391	0,30423
	90	25	1,31	4,22	2,91	20,78	2,91	0,46389	4,33109
		50	1,2	2,11	0,91	47,89	0,91	-0,04096	1,87931
		100	1,24	1,27	0,03	98,73	0,03	-1,52288	0,91158
	120	25	1,31	4,83	3,52	20,17	3,52	0,54654	5,94943
		50	1,2	2,18	0,98	47,82	0,98	-0,00877	2,50941
		100	1,24	1,26	0,02	98,74	0,02	-1,69897	1,21531
	150	25	1,31	5,18	3,87	19,82	3,87	0,58771	7,56811
		50	1,2	2,42	1,22	47,58	1,22	0,08636	3,15259
		100	1,24	1,25	0,01	98,75	0,01	-2	1,51899

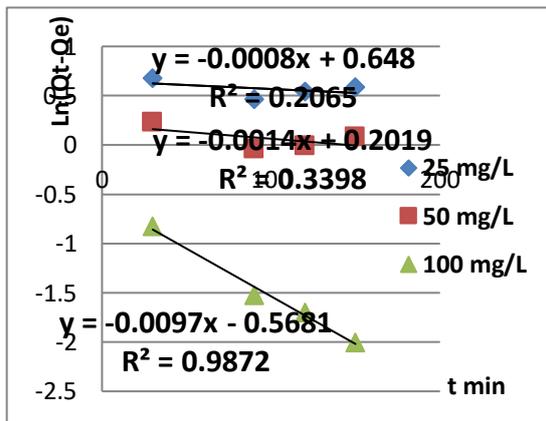
**Tableau V-5 : Résultats de l'étude cinétique pour le Cadmium.**

Métal	t (min)	C0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Ct (mg/L)	Ct-Ce (mg/L)	Qt (mg/g)	Qt-Qe (mg/g)	Ln(Qt-Qe)	t/Qt (mn.L/mg)
Cd	30	25	0,004	0,04	0,036	24,96	0,036	-1,4437	1,20192
		50	0,002	0,03	0,028	49,97	0,028	-1,55284	0,60036
		100	0,002	0,01	0,008	99,99	0,008	-2,09691	0,30003
	90	25	0,004	0,01	0,006	24,99	0,006	-2,22185	3,60144
		50	0,002	0,006	0,004	49,994	0,004	-2,39794	1,80022
		100	0,002	0,002	1E-04	99,998	1E-04	-4	0,90002
	120	25	0,004	0,012	0,008	24,988	0,008	-2,09691	4,80231
		50	0,002	0,005	0,003	49,995	0,003	-2,52288	2,40024
		100	0,002	0,002	1E-04	99,998	1E-04	-4	1,20003
	150	25	0,004	0,015	0,011	24,985	0,011	-1,95861	6,0036
		50	0,002	0,003	0,001	49,997	0,001	-3	3,00018
		100	0,002	0,002	1E-04	99,998	1E-04	-4	1,50003

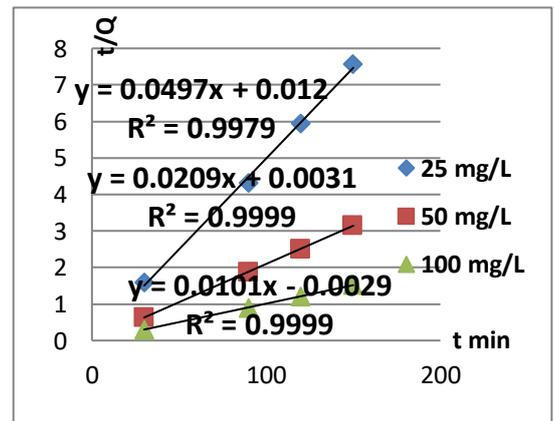
**Tableau V-6 :** Résultats de l'étude cinétique pour le Cuivre.

Métal	t (min)	C0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Ct (mg/L)	Ct-Ce (mg/L)	Qt (mg/g)	Qt-Qe (mg/g)	Ln(Qt-Qe)	t/Qt (mn.L/mg)
Cu	30	25	0,55	12,1	11,55	12,9	11,55	1,06258	2,32558
		50	2,58	8,35	5,77	41,65	5,77	0,76118	0,72029
		100	2,91	4,11	1,2	95,89	1,2	0,07918	0,31286
	90	25	0,55	10,68	10,13	14,32	10,13	1,00561	6,28492
		50	2,58	4,84	2,26	45,16	2,26	0,35411	1,99291
		100	2,91	2,92	0,01	97,08	0,01	-2	0,92707
	120	25	0,55	4,83	7,78	20,17	7,78	0,89098	5,94943
		50	2,58	2,18	5,11	47,82	5,11	0,70842	2,50941
		100	2,91	1,26	2,49	98,74	2,49	0,3962	1,21531
	150	25	0,55	5,18	9,16	19,82	9,16	0,9619	7,56811
		50	2,58	2,42	4,37	47,58	4,37	0,64048	3,15259
		100	2,91	1,25	2,51	98,75	2,51	0,39967	1,51899

Les modèles cinétiques linéarisés et les constantes de chaque modèle sont déduites à partir de la représentation graphique. Pour le modèle cinétique du pseudo-premier ordre, il s'agit de porter les variations de  $\ln(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps, et pour le modèle pseudo-second ordre on porte  $t/Q_t$  en fonction du temps. Les résultats sont présentés sur les Figures ( V-11, V-12 et V-13 )et le Tableau V-4 ci-dessous.

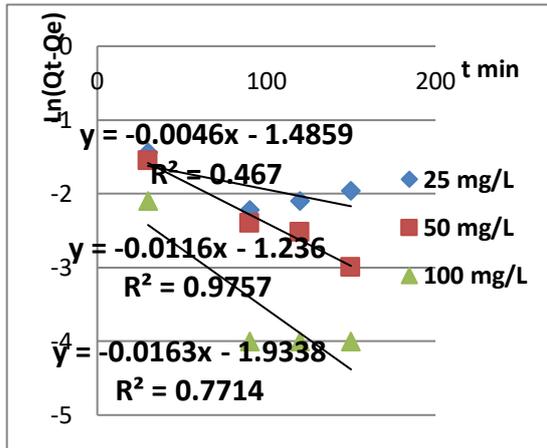


Modèle 1<sup>er</sup> ordre pour Zn

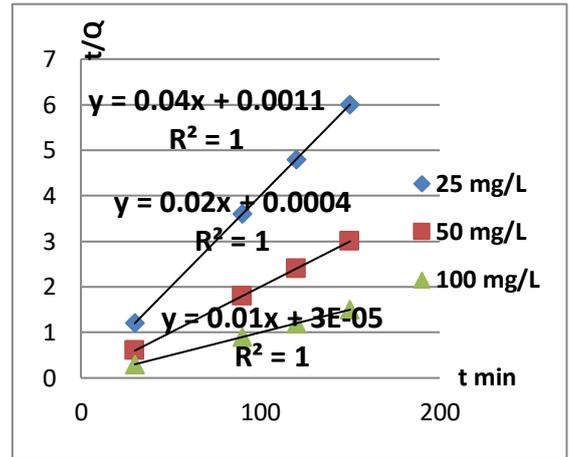


Modèle 2<sup>ème</sup> ordre pour Zn

**Figure V-11:** Détermination des constantes de vitesse du 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> ordre pour l'adsorption du Zn par la zéolite Y

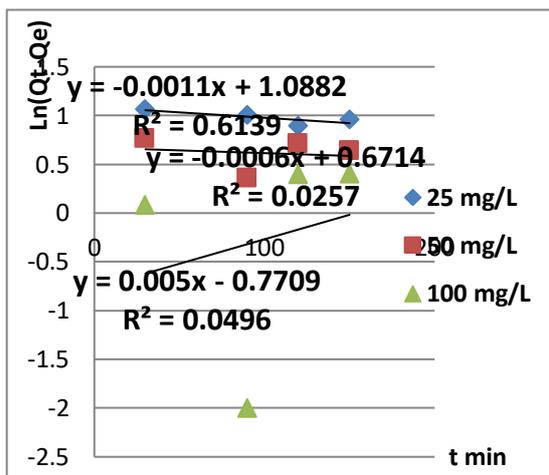


Modèle 1<sup>er</sup> ordre pour Cd

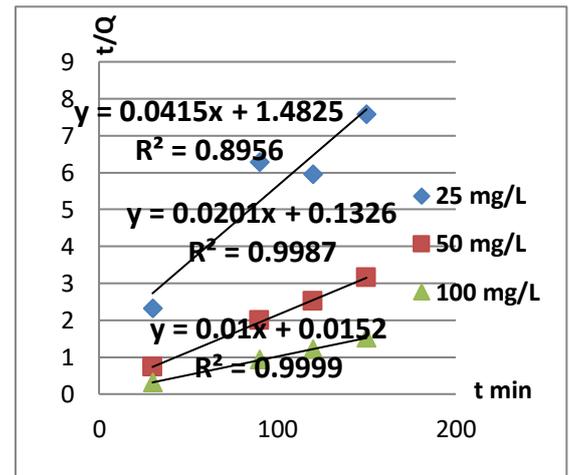


Modèle 2<sup>ème</sup> ordre pour Cd

**Figure V-12:** Détermination des constantes de vitesse du 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> ordre pour l'adsorption du Cd par la zéolite Y.



Modèle 1<sup>er</sup> ordre pour Cu



Modèle 2<sup>ème</sup> ordre pour Cu

**Figure V-13:** Détermination des constantes de vitesse du 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> ordre pour l'adsorption du Cu par la zéolite Y

**Tableau V-7:** Paramètres des modèles cinétique de Zn, Cd et Cu

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	0.648	0.206	0.049	0.012	0.997
	50	-0.001	0.021	0.339	0.020	0.003	0.999
	100	-0.009	-0.568	0.987	0.010	-0.002	0.999
Cd	25	-0.004	-1.485	0.467	0.04	0.001	1
	50	-1.236	-0.011	0.975	0.02	0	1
	100	-0.016	-1.933	0.771	0.01	/	1
Cu	25	-0.001	1.088	0.613	0.041	1.482	0.895
	50	0	0.671	0.025	0.020	0.132	0.998
	100	0.05	-0.770	0.049	0.01	0.015	0.999

Les résultats montrent que le modèle cinétique de pseudo second ordre est le plus représentatif pour l'adsorption des différents métaux lourds sur la zéolite Y du moment qu'il présente un parfait coefficient de corrélation  $R^2$  entre 0.8 et 1 pour tous les cas considérés.

Conclusion  
et  
Perspectives

## Conclusion et perspectives

Dans ce travail, nous avons étudié les paramètres influents sur la capacité d'adsorption de quelques métaux lourds : cuivre, zinc et cadmium, contenus en solution aqueuse, sur une zéolite synthétique Na-Y. Il s'agit notamment, de la concentration initiale en métal, du temps de contact, du pH et de la température.

Les résultats montrent que la zéolite présente une très bonne capacité d'élimination qui a atteint presque 99% notamment pour le cadmium et pas moins de 90% pour le zinc et le cuivre. Le temps de contact doit être au moins d'une heure . Un pH acide et un abaissement de la température sont en faveur de l'adsorption.

La modélisation des isothermes d'adsorption montre clairement que le modèle de Langmuir convient mieux au processus d'adsorption du zinc et du cadmium et celui de Temkin en ce qui concerne le cuivre.

L'étude thermodynamique montre que les enthalpies d'adsorption ont des valeurs négatives, ce qui confirme que l'adsorption des métaux lourds, sur la zéolite, est un processus exothermique. De même, les faibles valeurs de ces enthalpies nous permettent de conclure qu'il s'agit d'un phénomène de physisorption pour tous les cas étudiés.

Les résultats de l'étude cinétique montrent que le modèle de pseudo second ordre est le plus représentatif pour l'adsorption et représente mieux l'adsorption des différents métaux lourds étudiés sur la zéolite Y.

Nous recommandons d'élargir cette étude pour d'autres métaux lourds, et de voir l'influence des paramètres étudiés en prenant en considération la compétition de ces métaux.

D'une autre part, d'après notre étude, il est bien évident que la zéolite est un bon adsorbant de polluants que nous recommandons d'utiliser pour le traitement des déchets et des effluents industriels liquides, vu son efficacité d'élimination, la simplicité du processus et ses moindres couts.

# Références Bibliographiques

---

---

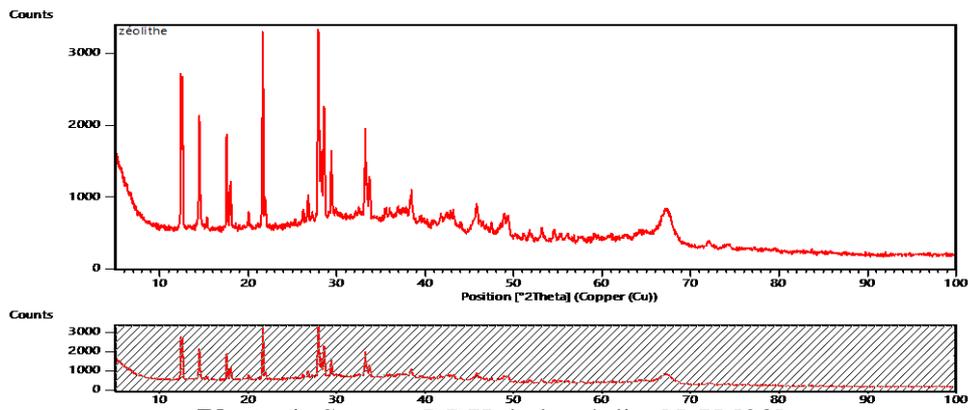
## Références bibliographiques

- 01 **Denis Dumont** ; Simulations de matériaux par dynamique moléculaire. Spectres de vibration de zéolithes et polymères. mémoire de Doctorale L'Université des Sciences et Technologies de Lille1996;
- 02 **Zalfa Nour** ; 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 ; mémoire de Doctorale Ecole Nationale supérieure de chimie de montpellier 2010;
- 03 **Michel Guisnet et Fernando Ramôa Ribeiro.;** Les zéolithes , Un nanoonde au service de la catalyse .Chimie matériaux;
- 04 **Valérie Mouton - CHazel.** Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation; 1994; mémoire de Doctorale université montpellier
- 05 **Panaceo med (Activated Zéolithe); Résumé d'études scientifiques sur le mode d'action de la zéolite (clinoptilolite)**
- 06 **QL.Wang.M.Torrealba.G.Geannetto.M.Guisnet.G.Perot.Zéolites.10.1990.703p**
- 07 **Gauthier Winé** ; Synthèse de zéolithe BETA sur du  $\beta$ -SiC et dans des nanotubes de carbone. Application à la réaction d'acylation de Friedel-Crafts mémoire de Doctorale. L'université Louis Pasteur de Strasbourg ; 2004
- 08 **Marielle Le Maire-Witdouck** ;Etudes des zéolithes à base de cubo-octaèdre sodalite par absorption infrarouge et diffusion Raman; mémoire de Doctorale L'Université des Sciences et Technologies de Lille1994;
- 09 **Boudia Abd Elkader** ; Synthèse et Caractérisation des Zéolithe à large pores ( Zéolithes Y et Beta); ; mémoire de magister université d'oran; 2009;
- 10 **Benghenima Abdellatif.**, Elimination des métaux lourds par complication adsorption en utilisant un ligand organique mémoire de master Abou bekr belkaid TLEMEN 2015;
- 11 **Bouchehia Nasma, épouse Fellahi, Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, mémoire de magister Université A.Mira-Bejaia; 2015,**
- 12 **F.Ghezz:** Généralités sur les métaux lourds et leurs effets sur l'environnement mémoire de master, Université Tlemcen,

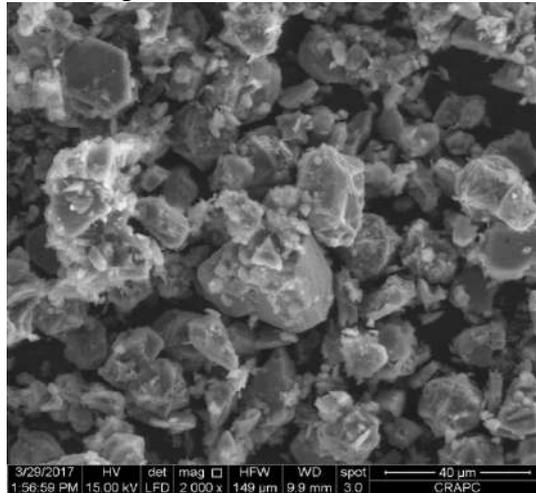
- 13 **Fourest E,1993** Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d 'un procédé d' épuration des effluents aqueux contaminés .Thèse Doc. Univ . Joseph Fourier- Grenoble 1)
- 14 **(Diard P,** Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contrecourant, Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, France, (1996)).
- 15 <http://www.asef-asso.fr/production/les-metaux-lourds-la-synthese-de-lasef/>)
- 16 **Boukrah Hafida,** Eyude comparative de l'adsorption des ions plomb sur different adsorbants, mémoire de magister l'université Skikda.2008.
- 17 **Tebessi Soumia,** Etude Cinétique et Thermodynamique de l'Adsorption d'un Colorant Organique Sur le Charbon Actif , mémoire de master université Larbi Ben M'hidi (Oum El Bouaghi 2011.
- 18 **Nora Sedira,** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. mémoire de magister Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras 2013,
- 19 **Mohammed Mokrani.** Determination du niveau de contamination par les metaux lourds dans les poissons d'importation cas de la crevette et filet de merlan, 2014, mémoire de master Abou bekr belkaid TLEMCEM,
- 20 <https://www.lenntech.fr/data-perio/cu.htm>
- 21 **Daoud Youcef,** Evaluation du piegee des metaux lourds des eaux useeds de la region de Tlemcen par absorption atomique, mémoire de master Abou bekr belkaid TLEMCEM, 2017 .
- 22 **M.Hamitouche Moussa & M.Haderbe Md Slimane,** Evaluation de la pollution métallique de l'Oued Soummam par le dosage des métaux lourds dans le muscle de quelques espèces de poissons, mémoire de master Université Abderrahmane MIR-Bejaia 2017.
- 23 **Babakhouya Naouel;** Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels . mémoire de magister Université Boumerdas 2010;
- 24 A. Lallemand-Barrès, méthodes de dépollution des sols et des eaux pollués par les métaux (1993), Services sol et sous-sol Direction Technique l'Ingénierie de l'Environnement, France 58p)
- 25 **Ziani Hanane et Ouazzani Fatima Zohra.** Etude de l'adsorption du Cuivre (II) sur les argiles de Maghnia et de Saida. mémoire de master UNIVERSITE Dr MOULAY

- TAHAR DE SAIDA .2016.
- 26 **NIGRO Sabrina SIHALI Louiza.** Élimination des ions Pb<sup>2+</sup> par adsorption sur des charbons actifs préparés et encapsulés dans un réacteur agité fermé, mémoire de master Université A. MIRA-BEJAIA, 2015
- 27 Bahaz H., Hadj Seyd A., Moulai K., Aggoun M.S. Synthesis and characterization of a 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).
- 28 Babakhouya N., récupération des métaux lourds par utilisation des adsorbants naturels, mémoire de magister en génie de l'environnement, université de Boumerdes, 2010.
- 29 Muhamad N, Abdullah N, Rahman MA, Abas KH, Aziz AA, Othman MHD, Jaafar J, Ismail AF. Removal of nickel from aqueous solution using supported zeolite-Y hollow fiber membranes. Environ Sci Pollut Res Int. 25(19):19054-19064. (2018)

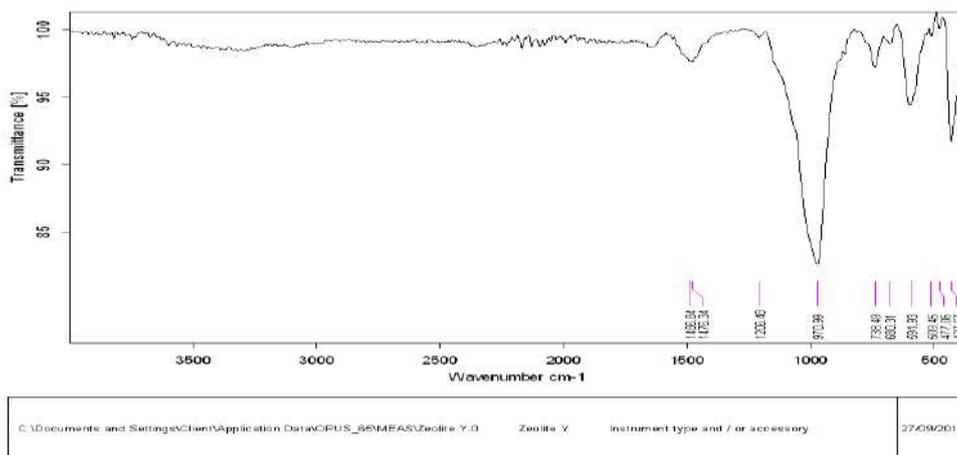
# Annexes



**Photo 1: Spectre DRX de la zéolite NaY [28]**



**Photo 2: Imagerie MEB de la zéolite NaY [28]**



C:\Documents and Settings\AChien\Application Data\ACOPUS\_BEMEAS\Zeolite Y.D. Zeolite Y Instrument type and / or accessory 27/09/2017

**Photo 3: Spectre FTIR de la zéolite NaY [28]**



Photo 4: Sulfate de Zinc  $Zn(SO_4)_3,7H_2O$



Photo 5: Sulfate de Cadmium  $Cd(SO_4)_3,8H_2O$

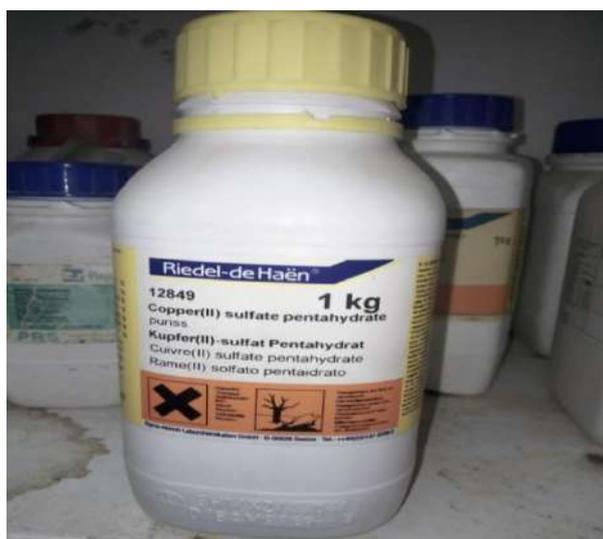
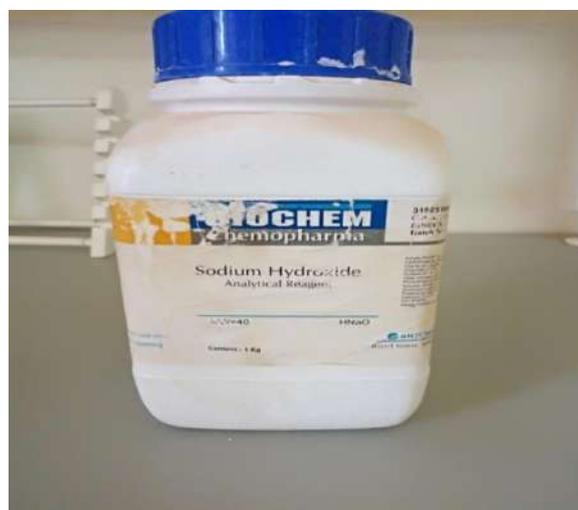


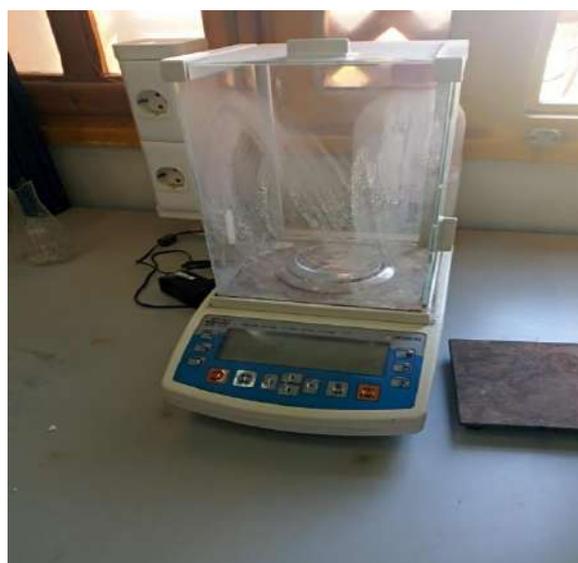
Photo 6 : Sulfate de Cuivre  $Cu(SO_4)_3,5H_2O$



**Photo 7: L'acide chlorhydrique HCl**



**Photo 8: La Soude NaOH**



**Photo 9: Balance de précision**



**Photo 10 : bain marie**



**Photo 11 : plaque chauffante munie d'un agitateur**



**Photo 12 : pH-mètre**



**Photo 13:** Centrifugeuse



**Photo 14:** Etalonnage SAA

**Résumé:** L'objectif de ce travail consiste à étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption de certains métaux lourds en solution aqueuse sur une zéolite synthétique de type Na-Y. Les zéolites sont connues par leur grand pouvoir adsorbant vu leur structure nano-poreuse.

Les résultats montrent que les paramètres les plus influents sur le procédé d'adsorption sont : la durée de contact, pH de la solution aqueuse, concentration initiale en polluants et la température. L'effet de ces paramètres sur le rendement d'adsorption des métaux : zinc, cuivre et cadmium a été étudié.

Le travail comprend aussi une étude thermodynamique et une étude cinétique de l'adsorption de ces métaux par la zéolite Na-Y.

**Mots clé:** Adsorption, zéolite Na-Y, métaux lourds ; rendement

**Abstract:** The aim of this work is to study the influence of some physicochemical parameters on the adsorption capacity of certain heavy metals in aqueous solution on a synthetic zeolite of Na-Y type. Zeolites are known by their huge capacity of adsorbing due to their nano-porous structure.

The results show that the most influential parameters on the process of adsorption are: contact duration, pH of the aqueous solution, initial concentration of pollutants and temperature. The effect of these parameters on the adsorption efficiency of metals: zinc, copper and cadmium have been studied.

The work also includes a thermodynamic study and a kinetic study of the adsorption of these metals by zeolite Na-Y.

**Keywords :** Adsorption, zeolite Na-Y, heavy metals; yield

**المخلص:** يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير بعض الإعدادات الفيزيائية والكيميائية على قدرة امتصاص بعض المعادن الثقيلة في محلول مائي على الزيوليت الصناعي من نوع Na-Y. حيث تُعرف الزيوليت بقدراتها الهائلة على الامتصاص بسبب تركيبها النانوي المسامي.

و قد أظهرت النتائج أن أكثر العوامل المؤثرة في عملية الامتزاز هي: مدة التلامس ، درجة الحموضة في المحلول المائي ، التركيز الأولي للملوثات ودرجة الحرارة، كما تمت دراسة تأثير هذه الإعدادات على كفاءة امتصاص المعادن: الزنك والنحاس والكاديوم.

يتضمن هذا العمل أيضًا دراسة ديناميكية حرارية ودراسة حركية لامتصاص هذه المعادن بواسطة الزيوليت

Na-Y

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز ، الزيوليت Na-Y ، المعادن الثقيلة ؛ المرودية (كفاءة)