

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane MIRA- Bejaïa
Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire

Présenté

Pour l'obtention du diplôme de

Magister

Filière: Génie des Procédés

Option: Génie Chimique

Par

AKOU Nacima

Thème

ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR LA POUDRE DE COQUILLAGES DE LA CÔTE DE BEJAIA

Devant le jury composé de:

A. SOUALAH	Maître de Conférences A	Université A.MIRA- Bejaia	Président
M. BERKANI	Maître de Conférences A	Université A.MIRA- Bejaia	Examineur
H. BOUKEROUI	Maître de Conférences A	Université A.MIRA- Bejaia	Examineur
F. AISSANI	Professeur	Université A.MIRA- Bejaia	Rapporteur
H. KHIREDDINE	Professeur	Université A.MIRA- Bejaia	Rapporteur

Soutenu le : 25 octobre 2010

Année universitaire 2009/2010

Résumé

Cette étude présente les résultats de rétention des métaux lourds en solution aqueuse par sorption en utilisant un biomatériau provenant de coquillages de la côte de Bejaïa. La caractérisation par différentes méthodes d'analyses (DRX, IR, MEB, ATG) de ce matériau a révélé que ce dernier est constitué de 100% d'aragonite (CaCO_3).

Les essais réalisés en batch, en utilisant la fraction des particules de diamètre inférieure à 0.2 mm de la poudre de coquillage montre que la capacité d'élimination des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} est très dépendante du pH de la solution. En effet, ce dernier augmente en présence de l'aragonite et engendre la libération des ions Ca^{2+} dans la solution. Par conséquent le pH initial a été fixé à 4, valeur pour laquelle les pH finaux des solutions sont inférieurs aux pH de précipitation des ions métalliques choisis. Cette étude montre également une rétention maximale moyenne de plus de 90% des ions zinc et cadmium ont été retenus par différents mécanismes de rétention (adsorption sur la surface de l'aragonite, précipitation et échange cationique) pour différentes concentrations initiales en ions métalliques. Les modèles cinétiques de pseudo premier ordre et seconde ordre ainsi que le modèle de diffusion intraparticulaire ont été également étudiés et les coefficients de corrélation ainsi que les constantes de vitesses de chaque modèle ont été calculés et discutés. Il a été montré que l'adsorption des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} par l'aragonite est décrite par l'équation cinétique de pseudo premier ordre. Concernant les isothermes d'adsorption des ions métalliques étudiés, l'application des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ainsi que le modèle d'Elovich montre que l'adsorption des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} est décrite par le modèle de Freundlich.

Abstract

This study presents the results of retention of heavy metals in aqueous solution by sorption using a biomaterial derived from shellfish from the coast of Béjaïa. Characterization by different analytical methods (XRD, IR, SEM, TGA) of this material revealed that it consists of 100% aragonite (CaCO_3).

The tests performed in batch, using the fraction of particles with a diameter less than 0.2 mm shell powder shows that the capacity to eliminate ions Cd^{2+} and Zn^{2+} is very dependent on the pH of the solution. Indeed, the latter increases in the presence of aragonite and causes the release of Ca^{2+} in the solution. Therefore the initial pH was set at 4, pH value for which the final solutions are lower than the pH of precipitation of metal ions selected. This study also shows a maximum retention averaged more than 90% of zinc and cadmium ions were selected by different retention mechanisms (adsorption on the surface of the aragonite, precipitation and cation exchange) for different initial concentrations of metal ions. Kinetic models of pseudo first order, second order and intraparticle diffusion model were also studied; the correlation coefficients and rate constants of each model were calculated and discussed. It was shown that the adsorption of ions Cd^{2+} and Zn^{2+} by aragonite is described by the kinetic equation of pseudo first order. On the adsorption isotherms of metal ions studied, the application of models of Langmuir, Freundlich, Temkin and the Elovich model shows that the adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} is described by the Freundlich model.

REMERCIEMENTS

25 octobre 2010

À ma mère

À M. Chérif

À mes frères et sœurs

À toutes les personnes qui m'ont permis d'en arriver là, à toutes celles qui m'ont écoutée, soutenue et remonté le moral, merci....

REMERCIEMENTS

25 octobre 2010

REMERCIEMENTS

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux Professeurs F. AISSANI et H. KHIERDDINE pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de **Génie de l'Environnement** à l'université A. MIRA de Bejaia et de m'avoir permis de préparer mon Magister dans les meilleures conditions. Je tiens à remercier tout particulièrement Mme AISSANI pour ses efforts et pour le soutien qu'elle m'a témoigné tout au long de cette étude placée sous sa direction.*

Je suis aussi très reconnaissante à toute l'équipe du laboratoire de Génie de l'environnement pour leur écoute et leur disponibilité plus particulièrement envers Monsieur BOUDRAHEM Farouk pour sa gentillesse et son efficacité.

Je remercie Monsieur SOUALAH Maitre de conférences à l'Université de Bejaia de m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury de thèse. Je remercie également Messieurs BERKANI et BOUKEROUI Maitres de conférences à l'Université de A. MIRA d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Encore une fois ton absence me fait mal au cœur papa. J'ai une pensée pour toi dans ce mémoire et je demande à toutes les personnes qui t'ont connu de prier pour toi. Merci pour l'amour et la tendresse que tu m'as donnés, papa, je garderai de toi des souvenirs d'un père exemplaire, d'un homme juste et droit, tu étais toujours présent, tu as laissé un immense vide dans notre vie. Je t'aime.

Les mots ne sauraient décrire toute la reconnaissance que j'éprouve envers ma chère Maman, et M. Cherif pour m'avoir soutenu et aidé durant toutes les étapes de ma thèse sans oublier ma famille.

Enfin, un merci tout particulier à mes amis : Sofiane, Baya, Aida, Saou, nadjim, Karim, Hakim, nadia, et Farid.

TABLE DE MATIERE

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE**Erreur ! Signet non défini.**

CHAPITRE I : METAUX LOURDS & POLLUTION

I.1. DEFINITION **Erreur ! Signet non défini.**

I.2. LES DIFFERENTS TYPES DE POLLUTIONS **Erreur ! Signet non défini.**

I.2.1. La pollution atmosphérique **Erreur ! Signet non défini.**

I.2.2. Pollution du sol **Erreur ! Signet non défini.**

I.2.3. Pollution de l'eau **Erreur ! Signet non défini.**

I.3. LES METAUX LOURDS **Erreur ! Signet non défini.**

I.3.1. Origine des métaux lourds **Erreur ! Signet non défini.**

I.3.2 Mobilité des métaux lourds et normes **Erreur ! Signet non défini.**

I.4 LE CADMIUM ET LE ZINC **Erreur ! Signet non défini.**

I.4.1 Le Cadmium **Erreur ! Signet non défini.**

I.4.1.1 Toxicité du cadmium **Erreur ! Signet non défini.**

I.4.2 Le Zinc **Erreur ! Signet non défini.**

I.4.2.1 Effet du zinc sur la santé **Erreur ! Signet non défini.**

I.5 DIAGRAMME DE SOLUBILITE **Erreur ! Signet non défini.**

I.5.1 SOLUBILITE DU CADMIUM **Erreur ! Signet non défini.**

I.5.1.1 Espèces solubles **Erreur ! Signet non défini.**

I.5.1.2 Espèces minérales **Erreur ! Signet non défini.**

I.5.1.3 Solubilité théorique du Cadmium **Erreur ! Signet non défini.**

I.5.2 SOLUBILITE DU ZINC	Erreur ! Signet non défini.
I.5.2.1 Espèces solubles	Erreur ! Signet non défini.
I.5.2.2 Espèces minérales	Erreur ! Signet non défini.
I.5.2.3 Solubilité théorique du zinc	Erreur ! Signet non défini.

CHAPITRE II : ADSORPTION

II.1 MODELE D'IMMOBILISATION DES CATIONS PAR UNE SURFACE	Erreur ! Signet non défini.
II.1.1 Modèle de complexe de surface	Erreur ! Signet non défini.
II.1.2 Origine de la charge électrique de surface	Erreur ! Signet non défini.
II.2 ADSORPTION	Erreur ! Signet non défini.
II.2.1 Adsorption non spécifique	Erreur ! Signet non défini.
II.2.2 Adsorption spécifique.....	Erreur ! Signet non défini.
II.2.3 Echange ionique	Erreur ! Signet non défini.
II.3 PRINCIPAUX FACTEURS QUI INFLUENT SUR L'ADSORPTION ..	Erreur ! Signet non défini.
II.4 LES ISOTHERMES D'ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE	Erreur ! Signet non défini.
II.4.1 Classification	Erreur ! Signet non défini.
II.5 MODELES D'ADSORPTION	Erreur ! Signet non défini.
II.5.1 Modèle de Langmuir	Erreur ! Signet non défini.
II.5.2 Isotherme de Freundlich.....	Erreur ! Signet non défini.
II.5.3 Modèle de Temkin	Erreur ! Signet non défini.

TABLE DE MATIERE

II.5.4 Modèle d'Elovich	Erreur ! Signet non défini.
II.6 CINETIQUE D'ADSORPTION	Erreur ! Signet non défini.
II.6.1 Modèle de premier ordre	Erreur ! Signet non défini.
II.6.2 Cinétique de second ordre	Erreur ! Signet non défini.
II.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire.....	<i>Erreur ! Signet non défini.</i>
II.7 SORPTION DES IONS METALLIQUES	Erreur ! Signet non défini.
 CHAPITRE III : PREPARATION- METHODES DE CARACTERISATION-PROCEDURE EXPERIMENTALE	
III.1 PREPARATION DES ECHANTIONS	Erreur ! Signet non défini.
III.1.1 Lavage à l'eau froide.....	Erreur ! Signet non défini.
III.1.2 Concassage.....	Erreur ! Signet non défini.
III.1.3 Broyage	Erreur ! Signet non défini.
III.2 CARACTERISATION PHYSIQUE DE LA POUDRE	Erreur ! Signet non défini.
III.2.1 La spectroscopie infrarouge	Erreur ! Signet non défini.
IV.2.2 Diffraction des Rayons X (DRX)	Erreur ! Signet non défini.
III.2.3 Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage	Erreur ! Signet non défini.
III.2.3 Analyse thermique TG et DTG.....	Erreur ! Signet non défini.
III.3. DISPOSITIF D'ADSORPTION DES IONS METALLIQUES (Cd ²⁺ - Zn ²⁺) PAR LA POUDRE DE COQUILLAGES	Erreur ! Signet non défini.

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS SUR LA POUDRE DE COQUILLAGE – MODELISATION DE LA CINETIQUE ET DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

IV.1 PREPARATION DES SOLUTIONS.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.1.1 Préparation de l'eau acidulée.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.1.2 Préparation de la solution d'acide chlorhydrique (HCl 1N)....	Erreur ! Signet non défini.
IV.1.3 Préparation des solutions de Cd^{2+} et de Zn^{2+}	Erreur ! Signet non défini.
IV.2 METHODES ET APPARELS DE MESURE.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.2.1 Analyses des solutions préparées par absorption atomique (SAA)	Erreur ! Signet non défini.
IV.2.2. Préparation des solutions étalons.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.2.3. Mesure du pH des solutions préparées	Erreur ! Signet non défini.
IV.3 ADSORPTION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR L'ARAGONITE NATURELLE (POUDRE DE COQUILLAGES).....	Erreur ! Signet non défini.
IV.4 ETUDE DU PROCESSUS D'ADSORPTION.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.4.1 Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.4.2 Influence du pH de la solution.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.4.3 Quantités de Ca^{2+} libérées dans la solution par l'aragonite en présence et en l'absence de cations métalliques	Erreur ! Signet non défini.
IV.4.4 Influence de la suspension	Erreur ! Signet non défini.
IV.4.5 Influence de la force ionique sur le rendement de l'adsorption des ions Cd^{2+} et Zn^{2+}	Erreur ! Signet non défini.

TABLE DE MATIERE

IV.4.6 Influence du temps de contact adsorbant-adsorbat	Erreur ! Signet non défini.
IV.4.7 Influence de la concentration initiale en adsorbat	Erreur ! Signet non défini.
IV.4.8 Influence de la température sur la quantité adsorbée....	Erreur ! Signet non défini.
IV.4.9 Etude de la compétition des cations métalliques pour leur fixation sur l'aragonite naturelle.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.4.10 Influence de la température de calcination de l'aragonite sur l'élimination des ions Cd ²⁺	Erreur ! Signet non défini.
IV.5 Cinétique d'adsorption et modélisation	Erreur ! Signet non défini.
IV.5.1 Cinétiques de pseudo-premier et second ordres	Erreur ! Signet non défini.
IV.5.2 Modèle cinétique de diffusion intraparticulaire.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.6 ISOTHERMES D' ADSORPTION.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.6.1 Modèle de Langmuir.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.6.2 Modèle de Freundlich	Erreur ! Signet non défini.
IV.6.3 Modèle de Temkin	Erreur ! Signet non défini.
IV.6.4 Modèle d'Elovich	Erreur ! Signet non défini.
CONCLUSION GENERALE.....	Erreur ! Signet non défini.

LISTE DES FIGURES

Liste des figures :

1. <i>Fig. I.1 : Parcours possibles des métaux relégués.....</i>	6
2. <i>Fig .I.2 : Diagramme de solubilité de Cadmium.....</i>	13
3. <i>Fig. I.3 : Diagramme de solubilité du Zinc.....</i>	15
4. <i>Fig. II.1 : Modèle de triple couche. PIH et PEH désignant respectivement le plan interne et le plan externe de Helmotz.....</i>	21
5. <i>Fig.II.2 : Différentes zones des isothermes de sorption.....</i>	24
6. <i>Figure II.3 : Classification de Gilles et al.....</i>	25
7. <i>Fig.II.4 : Représentation de l'isotherme de Langmuir.....</i>	28
8. <i>Fig. III.1 : Spectre d'absorption infrarouge de la poudre de coquillages.....</i>	41
9. <i>Fig. III.2 : Spectre de diffraction-X de la poudre de coquillages.....</i>	42
10. <i>Fig. III.3: Interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon au MEB.....</i>	43
11. <i>Fig. III.4: Observation de la surface d'un échantillon de la poudre de coquillages par Microscopie Electronique à Balayage(MEB).....</i>	44
12. <i>Fig. III.5: Spectre de surface de la poudre de coquillages par (EDS).....</i>	44
13. <i>Fig. III.6 : Courbes de TG et de DTG de la poudre de coquillage.....</i>	45
14. <i>Fig III.7 : Schéma de principe des expériences d'adsorption en batch.....</i>	46
15. <i>Fig. IV.1 : Evolution du taux d'adsorption des ions Cd^{2+} par l'aragonite naturelle en fonction du pH de la solution à 25 °C, $[Cd^{2+}] = 70$ mg/L et une durée de contact de 2 heures</i>	51
16. <i>Fig. IV.2 : Evolution du taux d'adsorption des ions Zn^{2+} par l'aragonite naturelle en fonction du pH de la solution à 25 °C, $[Zn^{2+}] = 70$ mg/L, $[NaCl]= 0.0025$ mol/L et une durée de contact de 2 heures.....</i>	52

LISTE DES FIGURES

17. **Fig. IV.3** : Variation du pH de la suspension aragonite - eau en fonction du temps...53
18. **Fig. IV.4** : Concentration en Ca^{2+} libéré en solution à pH= 4 et $T = 25^\circ\text{C}$54
19. **Fig. IV.5** : Influence de la concentration de la suspension sur l'élimination du cadmium par l'aragonite naturelle à pH= 4, $T= 25^\circ\text{C}$, $[\text{Cd}^{2+}] = 70 \text{ mg/L}$ et une durée de contact de 2 heures.....56
20. **Fig. IV.7** : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour différentes concentrations en Zn^{2+} à pH= 4, $[\text{NaCl}]=0.0025 \text{ mol/L}$ et $T= 25^\circ\text{C}$59
21. **Fig. IV.8** : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour différentes concentrations en Cd^{2+} à pH 4 et $T= 25^\circ\text{C}$59
22. **Fig. IV.9** : Evolution de la quantité de Cd^{2+} adsorbée en fonction de la concentration initiale pour différentes températures à pH = 4 et $t = 60 \text{ min}$61
23. **Fig. IV.10** : Evolution de la quantité en ions Zn^{2+} adsorbée en fonction de la concentration initiale pour différentes températures à pH = 4, $[\text{NaCl}] = 0.0025$ et $t = 60 \text{ min}$61
24. **Fig. IV.11** Effet de la présence d'ions Cd^{2+} sur l'adsorption du zinc par l'aragonite naturelle. pH = 4, $T= 25^\circ\text{C}$, et $t = 60 \text{ min}$ 64
25. **Fig. IV.12** Effet de la présence d'ions Zn^{2+} sur l'adsorption du cadmium par l'aragonite naturelle. pH = 4, $T= 25^\circ\text{C}$, et $t = 60 \text{ min}$64
26. **Fig. IV.13** : Effet de la présence des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} à égales concentrations sur l'adsorption de chacun d'eux par l'aragonite à pH = 4, $T= 25^\circ\text{C}$ et $t = 60 \text{ min}$65
27. **Fig. IV.14** : Effet de la présence des ions Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{2+} sur l'adsorption des ions Cd^{2+} par l'aragonite naturelle à pH = 4, $T= 25^\circ\text{C}$ et $t= 60 \text{ min}$66
28. **Fig. IV.15** : Effet de la présence des ions Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{2+} sur l'adsorption des ions Zn^{2+} par l'aragonite naturelle à pH = 4, $T= 25^\circ\text{C}$ et $t= 60 \text{ min}$66
29. **Fig. IV.16** : Cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales en Cd^{2+} à 30°C71

LISTE DES FIGURES

30. Fig. IV.17 : Cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales en Zn^{2+} à 30 °C.....	71
31. Fig. IV.18 : Représentation de la quantité adsorbée en Cd^{2+} en fonction de $t^{(1/2)}$ pour différentes concentrations initiales à 25 °C.....	74
32. Fig. IV.19 : Représentation de la quantité adsorbée en Cd^{2+} en fonction de $t^{(1/2)}$ pour différentes concentrations initiales à 25°C.....	75
33. Fig. IV.20 : Isothermes d'adsorption des ions « Cd^{2+} » par l'aragonite naturelle à différentes températures.....	76
34. Fig. IV.21 : Isothermes d'adsorption des ions « Zn^{2+} » par l'aragonite naturelle à différentes températures.....	77
35. Fig. IV.22 : transformées de Langmuir pour différentes températures.....	78
36. Fig. IV.23 : transformées de Langmuir pour différentes températures.....	78
37. Fig. IV.25 : transformées de Freundlich pour différentes températures.....	80
38. Fig. IV.26 : transformées de Freundlich pour différentes températures.....	80
39. Fig. IV.27 : transformées de Temkin pour différentes températures.....	81
40. Fig. IV.28 : transformées de Temkin pour différentes températures.....	82
41. Fig. IV.29 : transformées d'Elovich pour différentes températures.....	83
42. Fig. IV.30 : transformées d'Elovich pour différentes températures.....	84
43. Fig. IV.31 : Isothermes d'adsorption théoriques et expérimentale « Cd^{2+} -aragonite naturelle » à 30 °C.....	85
44. Fig. IV.32 : Isothermes d'adsorption théoriques et expérimentale « Zn^{2+} -aragonite naturelle » à 30 °C.....	85

INTRODUCTION GENERALE

POLLUTION & METAUX LOURDS

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La pollution de l'environnement constitue depuis les années 60 une préoccupation majeure de nos sociétés modernes. La conférence des Nations Unies sur l'environnement de Stockholm en juin 1972 a été l'évènement qui a fait de l'environnement une question majeure au niveau international, reconnaissant sa protection et la gestion efficace des ressources naturelles comme des questions majeures. Cette conférence a conduit à la création, dans de nombreux pays, de ministères de l'environnement tels qu'on les connaît actuellement.

Les institutions internationales se mobilisent ainsi pour préserver l'environnement et réduire la pollution qui est le résultat du processus d'urbanisation, des processus démographiques et du développement des activités industrielles et agricoles au cours des trois derniers siècles. Alors que la pollution de l'air et de l'eau a été étudiée et réglementée dès les années 60, les études sur la pollution des sols ont été quant à elles longtemps négligées.

Parmi les différents types de pollutions (organique et/ ou minérale), le problème posé par la pollution due aux métaux lourds est tout à fait singulier. Il est lié à la spécificité de la contamination, souvent multi-éléments, et aux caractéristiques chimiques du système (sol/pollution). La présence des métaux lourds dans le milieu est particulièrement problématique en raison de leur non-biodégradabilité par rapport à une partie de la pollution organique et de leur toxicité. Si certains métaux lourds sont essentiels à la vie (par exemple le zinc et le cuivre) à faible concentration, ils sont toxiques à fortes teneurs alors que d'autres sont toxiques même à très faibles doses (plomb, cadmium). Les métaux lourds peuvent être impliqués dans de nombreuses pathologies (atteintes du système nerveux central, du foie, des reins, mais aussi cancers et malformations embryonnaires). Ainsi, pour reprendre les termes d'un récent rapport de l'Office Parlementaire des Choix Scientifiques et Technologiques, il est dit : « si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire ». Il est donc aujourd'hui indispensable non seulement de mieux connaître les effets de ces polluants sur les organismes vivants, mais aussi de mettre en œuvre des solutions durables, visant à limiter leurs risques.

INTRODUCTION GENERALE

L'élimination des métaux lourds est donc une nécessité majeure pour la protection de l'environnement. Pour ce faire, plusieurs méthodes en particulier chimiques, électrochimiques et physico-chimiques telle que l'adsorption sont continuellement développées et améliorées. La méthode d'élimination des polluants par adsorption présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre mais l'inconvénient d'être chère à cause adsorbants utilisés. C'est pour cette raison qu'un grand nombre de travaux récents sont consacrés à la recherche d'adsorbants naturels, peu onéreux et efficaces en ce qui concerne l'élimination de polluants minéraux.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à un déchet naturel et abondant. C'est les coquillages de la côte de Bejaïa ; solide calco-carbonaté. Ce déchet est testé pour la rétention de métaux lourds tels que le cadmium et le zinc en solution aqueuse.

Cette étude comporte quatre chapitres dont le premier est consacré aux métaux lourds en général et au zinc et cadmium en particulier. L'origine, la toxicité et la spéciation des ces métaux ont été abordés dans ce chapitre.

Le second chapitre a quant à lui été consacré à la description détaillée du phénomène d'adsorption, l'une des méthodes la plus utilisée pour l'élimination des polluants en solutions aqueuses. L'adsorption est abordée en rappelant succinctement les différents concepts de physisorption et de chimisorption. Les facteurs ayant une certaine influence sont passés en revue et les modèles d'adsorption classique utilisés sont décrits. Pour finir les aspects cinétiques du phénomène d'adsorption sont introduits ainsi qu'une synthèse de travaux rapportés à l'adsorption de métaux lourds sur la calcite.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté le mode de préparation de la poudre de coquillages, sa caractérisation par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage et la thermogravimétrie. Le dispositif expérimental ayant servi à l'étude de la cinétique d'adsorption du cadmium et du zinc sur notre adsorbant a également été présenté.

Dans le dernier chapitre, qui correspond au chapitre quatre, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations. L'influence de plusieurs paramètres sur

INTRODUCTION GENERALE

l'adsorption en solutions aqueuses, la cinétique ainsi que les isothermes d'adsorption ont été abordées aussi bien pour le cadmium que pour le zinc.

Pour finir, une synthèse des résultats obtenus ainsi qu'un certain nombre de perspectives ont été présentées dans la conclusion.

CHAPITRE I

METAUX LOURDS & POLLUTION

La pollution continue de préoccuper les autorités et les populations car elle compromet la santé, menace la vie, entrave l'activité industrielle, freine le développement et altère le fonctionnement naturel de l'écosystème.

Les pays développés ont pris conscience depuis plusieurs années du danger que représente le rejet de déchets toxiques dans l'environnement. Dans notre pays, la pollution environnementale n'a fait que s'accroître notamment avec l'industrialisation massive engagée à partir des années 1970 et le développement urbain anarchique de nos villes. Ce n'est que récemment que les responsables ont tiré la sonnette d'alarme en faisant un constat dramatique sur la pollution des sols agricoles, de certaines nappes phréatiques, de nos plages et de l'évacuation de rejets toxiques dans les décharges publiques.

I.1. DEFINITION

Parmi les nombreuses définitions utilisées pour définir la pollution, nous retiendrons celle qui a été rédigée en 1965 par le comité scientifique officiel de la maison blanche : « la pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action des activités humaines. Ces dernières perturbent le fonctionnement et l'équilibre de l'écosystème et empêchent la régénération naturelle de la faune, voire de la flore » [1].

I.2. LES DIFFERENTS TYPES DE POLLUTIONS

I.2.1. La pollution atmosphérique

Le décret du 25 octobre 1991 précise que, par émission de polluants dans l'air, on sous entend émission dans l'atmosphère de gaz, de particules solides ou liquides, corrosifs, toxiques ou odorants, de nature à compromettre la santé publique ou la qualité de l'environnement ou à nuire au patrimoine agricole, forestier ou bâti [2, 3].

Les sources de cette pollution peuvent être classées en [2] :

- pollution d'origine naturelle (volcanique, végétale, animale ou microbienne) ;
- pollution due aux centrales thermiques ;

- pollution due aux transports (terrestres, maritimes, aériens) ;
- pollution due à la combustion (foyers domestiques, commerciaux, et industriel).

Les principales sources de pollution restantes sont les usines de production de l'acier, les hauts-fourneaux, les raffineries de pétrole, les cimenteries et les usines de production d'acides.

I.2.2. Pollution du sol

La pollution du sol correspond à l'accumulation de composés toxiques, matières radioactives, sels, métaux lourds ou agents pathogènes qui, tous, ont des effets nocifs sur la croissance des plantes et la santé.

La pollution des sols agricoles est généralement une pollution de surface qui est due essentiellement aux fumées des usines, aux gaz d'échappement des véhicules et à l'utilisation d'engrais et de nombreux produits types insecticides et fongicides.

I.2.3. Pollution de l'eau

Nous donnons la définition adoptée par le séminaire d'experts européens, à Genève, 1961 [4] : « Un cours d'eau est considéré comme étant pollué lorsque la composition ou l'état de ses eaux sont, directement ou indirectement, modifiés du fait de l'activité de l'homme dans une mesure telle que celles-ci se prêtent moins facilement à toutes les utilisations auxquelles elles pourraient servir à leur état naturel».

La diversification des activités industrielles est à l'origine de la présence dans les eaux de surface de nombreux corps polluants dont les matières organiques (industriel agroalimentaire, papeterie, etc.) ainsi que les métaux lourds (mercure, plomb etc.), qui peuvent avoir un effet toxique sur tous les organismes vivants. Cette étude étant consacrée à l'élimination de certains métaux toxiques par un déchet solide, nous nous intéresseront surtout à la pollution engendrée par ce type de polluants.

I.3. LES METAUX LOURDS

Avant d'aborder la pollution par les métaux lourds, il nous semble important de recenser l'ensemble des définitions rencontrées dans la littérature pour définir ce type de polluants qui ont un fort impact toxicologique.

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser [5].

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5 (g/cm³) ;
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11) ;
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

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

Dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 (g/cm³), de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et l'homme.

Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C₆H₅N).

Ces métaux de durée de vie infinie peuvent changer de forme et devenir de ce fait plus ou moins mobiles [6, 7]. Les plus dangereux d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure qui ne possèdent aucune activité biologique favorable.

Deux facteurs accentuent la gravité des polluants métalliques : d'une part, ils ne sont pas biodégradables, et d'autre part, ils s'accumulent dans l'environnement et en particulier

dans les sédiments en s’associant avec les matières organiques et inorganiques par le jeu de phénomènes d’adsorption, de complexation et de combinaisons chimiques [8 - 11].

I.3.1. Origine des métaux lourds

Il existe de nombreuses sources de métaux lourds de natures différentes : produits agricoles, déchets urbains et industriels, retombées atmosphérique, etc. Dans le tableau I.1 nous avons récapitulé l’origine de certains d’entre eux [12].

Tableau I.1 : Origines des métaux lourds.

Métaux	Origine de leur présence dans certaines boues Urbaines et industrielles	(1)	(2)
Cadmium (Cd)	Industrie de traitement de surface des métaux et de la stabilisation des matières plastiques, fabrication de caoutchouc, colorants, eaux de ruissellement des voies de circulation.		★
Cuivre (Cu)	Canalisations d’eau, fabrication de fils électriques, radiateurs d’automobiles, industrie de galvanoplastique.	★	★
Zinc (Zn)	Produits pharmaceutiques ou domestiques, conduites d’eau, fabrication de piles, galvanisation, eaux de ruissellement (toiture et voie).	★	★
Nickel (Ni)	Fabrication d’aciers et d’alliages spéciaux pour le recouvrement de surfaces métalliques par électrolyse, fabrication de peintures.		★
Mercure (Hg)	Produits pharmaceutiques ou domestiques, fabrication d’appareils électriques, production électrolytique du chlore et de la soude, fabrication de chlorure de vinyle.		★
Chrome (Cr)	Tannerie, fabrication d’alliages spéciaux, industries de traitements de surfaces.	★	★
Plomb (Pb)	Canalisations d’eau, fabrication de bacs de batteries, peintures, additifs pour essence, stabilisants des chlorures polyvinyle (PVC)		★

(1) : oligo-élément nécessaire jusqu’à un certain seuil.

(2) : élément toxique et/ ou phytotoxique au-delà d’une certaine limite.

Les plus dangereux et les plus fréquemment rencontrés sont repris ici.

Le cadmium (Cd)

Le Cadmium est principalement utilisé pour la fabrication des batteries, mais son introduction dans les sédiments peut résulter de l'activité minière, des eaux de lavage des routes et des déchets d'hydrocarbures [13].

Les ions Cd^{2+} constituent la forme prédominante du cadmium dissous en eau douce. Dans les rivières, 95 % du cadmium serait sous forme particulaire ; cette proportion s'inverse lorsque la salinité atteint 17 à 20 $\mu\text{g/g}$. Dans les sédiments océaniques, la teneur moyenne est voisine de 0,2 $\mu\text{g/g}$.

Le chrome (Cr)

Le Chrome est essentiellement insoluble dans les sédiments, alors que la forme oxydée (VI) est très soluble. La forme réduite c'est-à-dire le Cr(III) possède une forte tendance à s'adsorber sur toutes les surfaces et est donc enlevée très rapidement de la colonne d'eau sous forme particulaire [14].

Peu de données sont disponibles sur la toxicité des différentes formes d'oxydation du chrome. Le seuil sans effet (Treshold Effect Level) dans les sédiments est estimé à 52,3 $\mu\text{g/g}$.

Le mercure (Hg)

Le mercure présente un risque majeur pour l'écosystème et pour le consommateur humain, en raison de sa toxicité et de ses capacités de biomagnification par la chaîne alimentaire. Le mercure peut prendre les degrés d'oxydation zéro, 1 ou 2 et former des liaisons covalentes stables en donnant des dérivés alkyles très toxiques [15].

Le plomb (Pb)

Le Plomb se trouve dans les sédiments principalement sous forme de carbonates PbCO_3 (40 à 80 %) ou de chlorures PbCl_2 (1 à 40 %) et PbCl^+ (2 à 19 %). Il présente une forte affinité pour la matière particulaire. La fraction adsorbée sur les particules en suspension augmente avec le pH et diminue lorsque la chlorinité augmente.

Le zinc (Zn)

A forte concentration, le Zinc peut provoquer de sérieux problèmes toxicologiques [16]. Il est introduit dans les zones à partir de la dissolution des masses de zinc pur fixées sur les parties immergées des bateaux, utilisées comme adjuvant anticorrosion.

I.3.2 Mobilité des métaux lourds et normes

La toxicité des métaux ne dépend pas uniquement de la concentration totale mais aussi de leur réactivité et mobilité avec les autres composants de l'écosystème [17]. Ainsi, de nombreux auteurs classent cette réactivité selon l'ordre Ni > Zn > Cu > Pb [18, 19]. De façon générale la mobilité des métaux augmente avec l'acidité du milieu [20, 21]. Le Zinc et le Cadmium ont une solubilité sensible au pH et à la concentration alors que Cu et Pb semblent plus influencés par la matière organique [22].

Les risques de pollution peuvent être immédiats ou être prévisibles à long terme ; l'accumulation dans le sol de doses minimales peut entraîner à la longue des effets toxiques. Les éléments dangereux peuvent également être transportés vers les nappes phréatiques après lessivage, être absorbés par les cultures ou encore intoxiquent les organismes du sol (Fig. I.1).

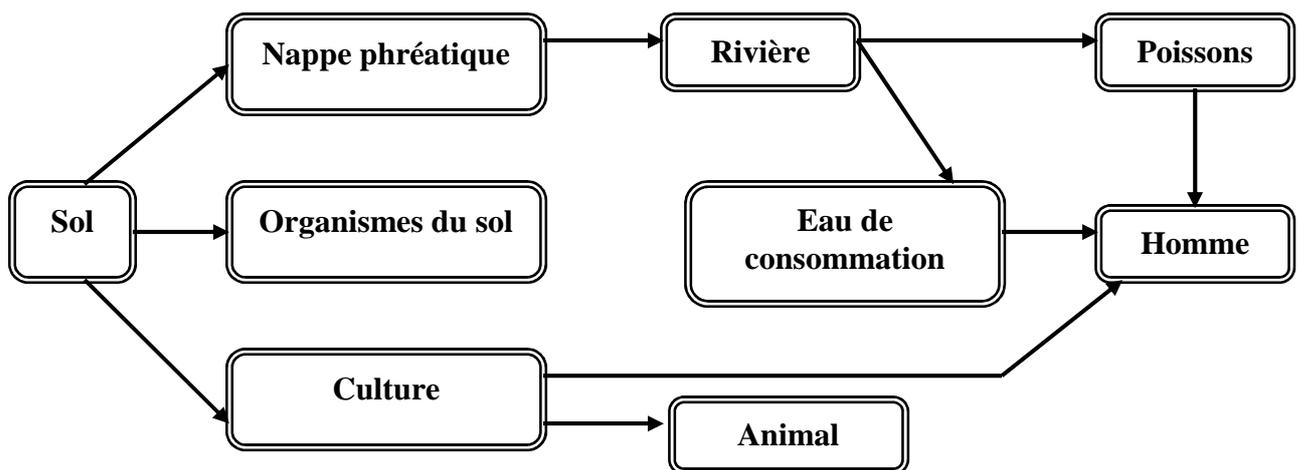


Fig. I.1 : Parcours possibles des métaux relégués

Les métaux émis dans l'environnement se présentent sous différentes formes (ions, complexes et composés variés de sels). Les rejets industriels et urbains de métaux lourds ont

fait l'objet de plusieurs recensements. Le tableau I.2 suivant résume les quantités de métaux émis dans les trois compartiments de l'environnement (eau, sol, air).

Tableau I.2 : Quantités de métaux lourds dans l'environnement en tonnes/an

	Emission de quelques métaux lourds dans l'environnement en milliers de tonnes/an							
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Eau	41	9,4	142	112	4,6	113	138	226
Sol	82	22	906	954	8,3	325	796	1372
Air	18	7,6	31	35	3,6	56	332	132

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Dans le tableau I.3 ci-dessous nous avons mentionné les normes de certains métaux.

Tableau I.3 : Normes de rejet des installations de déversement industriel (Arrêté du 14/07/1993) [23].

Elément	Valeur limite (mg/L)	Elément	Valeur limite (mg/L)
Cr (VI)	0,1	Hg	0,01
Cr (III)	3,0	Fr	5,0
Cd	0,2	Pb	1,0
Ni	5,0	Sn	2,0
Cu	3,0	Al	5,0
Zn	5,0	Mn	1,0

I.4 LE CADMIUM ET LE ZINC

Ces deux métaux ont été choisis pour tester la capacité d'adsorption de la poudre de coquillages vis-à-vis de deux cations de rayons atomiques différents et également pour leur toxicité dans l'environnement. L'ion Cd^{2+} présente un rayon ($R = 0.097$ nm) et une configuration électronique qui ressemble beaucoup à ceux du calcium ($R = 0.099$ nm), élément retrouvé dans la composition des coquillages.

I.4.1 Le Cadmium

Le cadmium est un élément relativement rare, présent dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles. Ces principales formes cristallines sont : le greenochite et l'hawleyite (CdS), l'otavite (CdCO₃), le montéponite (CdO) et la cadmosélite (CdSe). La source de dispersion naturelle du cadmium dans l'atmosphère est principalement liée à l'activité volcanique. L'enrichissement en cadmium des sols et des systèmes aquatiques résulte de l'altération des matériaux de la croûte terrestre et des retombées atmosphériques [24].

Le cadmium est un métal blanc argent, légèrement bleuté. Cet élément, appartenant à la famille des métaux de transition, possède 8 isotopes naturels stables. Ses propriétés chimiques présentent beaucoup de similitudes avec celles du zinc. Il possède une résistance à la corrosion dans diverses atmosphères et plus particulièrement en milieu marin et s'utilise comme moyen de protection contre les neutrons thermiques. Il se trouve principalement sous forme de cations, à l'état d'oxydation (+II). Le rayon de cet ion et sa configuration électronique ressemblent pour beaucoup à ceux du calcium. Le cadmium n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux et ne participe pas au métabolisme cellulaire. En revanche, ses propriétés physico-chimiques (tableau I.4), proches de celles du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et s'accumuler dans les tissus [24].

I.4.1.1 Toxicité du cadmium

Les expositions importantes peuvent se produire chez les personnes qui vivent près des sites de déchets dangereux ou des usines qui relâchent du cadmium dans l'air et chez les personnes qui travaillent dans l'industrie du raffinage des métaux. Quand on respire du cadmium, cela peut sérieusement endommager les poumons. Cela peut même entraîner la mort. Le cadmium est d'abord transporté jusqu'au foie par le sang. Là, il se lie aux protéines pour former des complexes qui sont transportés jusqu'aux reins [25].

Les autres problèmes que le cadmium peut provoquer sont :

- ✓ Diarrhées, douleurs d'estomac et vomissements importants ;
- ✓ Fracture des os ;
- ✓ Echec de reproduction et même, probablement, infertilité ;

- ✓ Problèmes au système nerveux central ;
- ✓ Problèmes au niveau du système immunitaire ;
- ✓ Désordre psychologique ;
- ✓ Probable altération de l'ADN ou développement de cancer.

I.4.2 Le Zinc

Le zinc est un élément chimique relativement abondant dans la croûte terrestre, où il se présente principalement sous la forme d'oxydes, de silicates et de carbonates. A l'état pur, c'est un métal de couleur gris-bleu pâle et de masse molaire 65.37 (tableau I.4). IL est employé depuis l'antiquité sous forme d'alliages avec le cuivre et l'étain, mais il ne fut considéré comme élément à part entière qu'en 1746, date à laquelle le chimiste allemand Andreas Sigismund Marggraf l'isola en chauffant de la calamine et du charbon. C'est un oligoélément essentiel à la vie des êtres vivants et peut être toxique à une certaine concentration [26.27].

I.4.2.1 Effet du zinc sur la santé

Le zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité, qui peut être plus élevée lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. La teneur en zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux pouvant engendrer des problèmes de santé. En effet, des concentrations élevées en zinc peuvent provoquer des crampes d'estomac, des irritations de la peau, des vomissements, des nausées et de l'anémie. De fortes teneurs en zinc peuvent endommager le pancréas, perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artériosclérose. Une exposition intensive au chlorure de zinc peut provoquer des désordres respiratoires [28].

Tableau I.4 : Propriétés physico-chimiques du cadmium et du zinc.

Métal	Cadmium	Zinc
Numéro atomique	48	30
Masse molaire (g/mol)	112.41	65,37
Point de fusion (°C)	321	420
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	765	907
Rayon atomique (nm)	0,097	0,074
Configuration électronique	[Kr]: 4d ¹⁰ 5s ²	[Ar] : 3d ¹⁰ 4s ²
Energie de 1 ^{ère} ionisation (KJ/mol)	867.78	904.5
Energie de 2 ^{ème} ionisation (KJ/mol)	1631.42	1723
Energie de 3 ^{ème} ionisation (KJ/mol)	3616.30	/
Isotopes	¹⁰⁶ Cd, ¹⁰⁸ Cd, ¹¹⁰ Cd, ¹¹¹ Cd, ¹¹³ Cd, ¹¹⁴ Cd, ¹¹⁶ Cd	⁶⁴ Zn, ⁶⁶ Zn, ⁶⁷ Zn, ⁶⁸ Zn, ⁷⁰ Zn

I.5 DIAGRAMME DE SOLUBILITE

Lors de la mise en contact d'une solution contenant un métal avec un sol, différents phénomènes physico-chimiques peuvent être mis en évidence. Dans cette section, nous nous intéressons aux phénomènes qui contrôlent la solubilité des éléments métalliques dans les milieux carbonatés aux conditions données.

A l'équilibre, la phase (le précipité) thermodynamiquement la plus stable est en principe formée. C'est-à-dire que la phase de solubilité la plus faible est plus stable et contrôle les concentrations des espèces dissoutes.

Les courbes de solubilité du cadmium et du zinc ont été dressées dans des diagrammes, permettant de visualiser les domaines d'existence des différentes phases solides ainsi que les complexes formés en solution. Ces diagrammes reposent sur l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique pour l'ensemble des réactions considérées, sans tenir compte de leurs vitesses de réaction.

Le recensement des espèces solubles et minérales prises en compte pour l'établissement des diagrammes résulte de la confrontation de plusieurs études [29]. Les diagrammes sont construits avec une concentration totale en carbonates $C_T = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{CaCO}_{3(s)}$, une

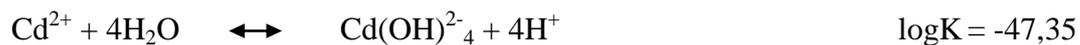
concentration totale en métal de 10^{-3} mol.L⁻¹, en présence de NaNO₃ -7.10^{-3} mol.L⁻¹, afin d'avoir une force ionique fixée de 10^{-2} mol.L⁻¹. Les constantes thermodynamiques à 25 °C utilisées ont été publiées par STUMM et MORGAN (1996).

I.5.1 SOLUBILITE DU CADMIUM

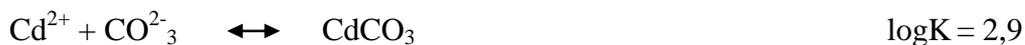
I.5.1.1 Espèces solubles

Les complexes solubles du cadmium sont :

Les hydroxycomplexes :



Les complexes carbonatés



Les complexes avec les nitrates :



I.5.1.2 Espèces minérales

Les espèces minérales pour le cadmium sont :

Un carbonate de cadmium :

L'otavite

Un oxyde et un hydroxyde de cadmium :

La monteponit**Hydroxyde de cadmium****I.5.1.3 Solubilité théorique du Cadmium**

En présence de carbonate, le cadmium apparaît comme un métal peu soluble (Fig. I.2), dont la solubilité est contrôlée principalement par l'otavite (CdCO_3), qui se forme dès pH 4,75. Pour des pH élevés ($> 10,5$), c'est la formation d'hydroxyde de cadmium ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) qui régule la concentration en solution.

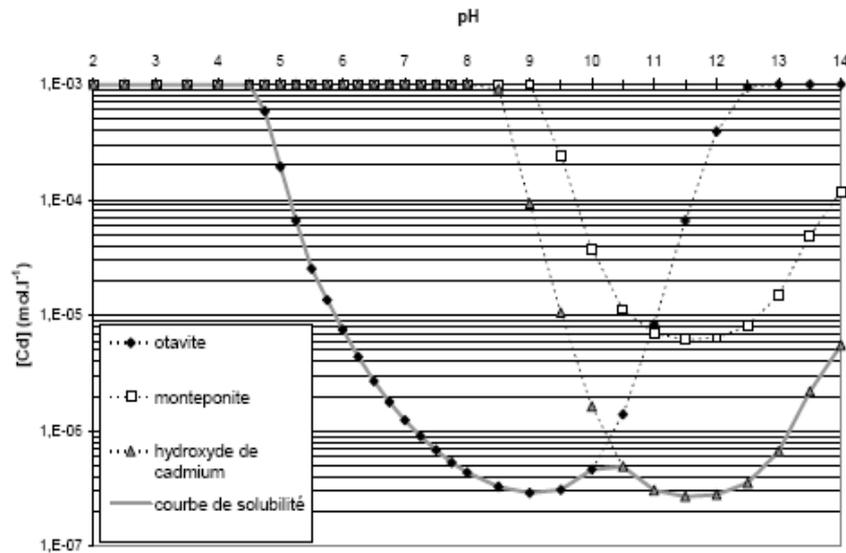


Fig .I.2 : Diagramme de solubilité de Cadmium

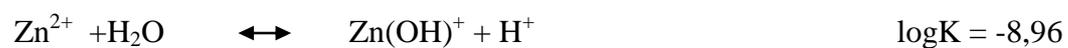
Ce résultat confirme les études antérieures [30, 31], où seul l'otavite semble réguler la concentration en cadmium dans les milieux naturels carbonatés.

I.5.2 SOLUBILITE DU ZINC

I.5.2.1 Espèces solubles

Les complexes solubles du Zinc sont

Les hydroxycomplexes :



Les complexes carbonatés :



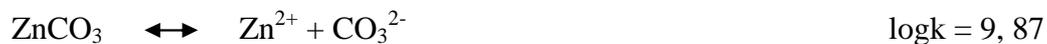


I.5.2.2 Espèces minérales

Les espèces minérales considérées pour le Zinc sont :

Carbonates de zinc :

La smithsonite

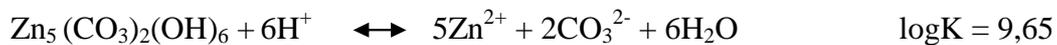


Le carbonate de zinc hydraté



Hydroxycarbonate de zinc :

L'hydrizincite



Oxyde de zinc :

La zincite



Hydroxydes de zinc:



Concernant le carbonate de zinc solide, la plupart des auteurs ne considère l'existence que d'une seule phase : la smithsonite. Cependant, le produit de solubilité associé à cette phase, par ces mêmes auteurs, varie de $10^{-10,8}$ [32] à $10^{-9,87}$, [33]. Aussi, en accord avec la base de données établie par Van der Lee, 1999, deux carbonates de zinc ont été distingués, dont les

produits de solubilité sont de $10^{-9,87}$ pour le carbonate de zinc « pur » et de $10^{-10,19}$ pour le carbonate de zinc hydraté.

Enfin, une autre espèce solide existe également dans la littérature : le nitrate de zinc hydraté solide ($Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$) [34].

I.5.2.3 Solubilité théorique du zinc

Le zinc est nettement plus soluble que le cadmium (Fig .I.3). Mais, la encore, ce sont les phases carbonatées qui contrôlent la solubilité de ce métal.

De pH 5,75 à pH 7, c'est le carbonate de zinc hydraté qui détermine la concentration en solution du zinc, puis, de pH 7 à 9, c'est l'hydrozincite. Ce résultat confirme les études antérieures [30, 35, 36] où l'hydrozincite a souvent été considéré comme le produit régulant la concentration en zinc soluble.

Pour des pH plus élevés, la concentration en solution est régulée par la formation de la zincite (entre pH 9,5 et pH 13). Néanmoins, certains auteurs font état d'un temps nécessaire à la formation de la zincite, préférant prendre en compte la formation d'hydroxydes de zinc (epsilon) pour décrire des expérimentations courtes dans le temps [37].

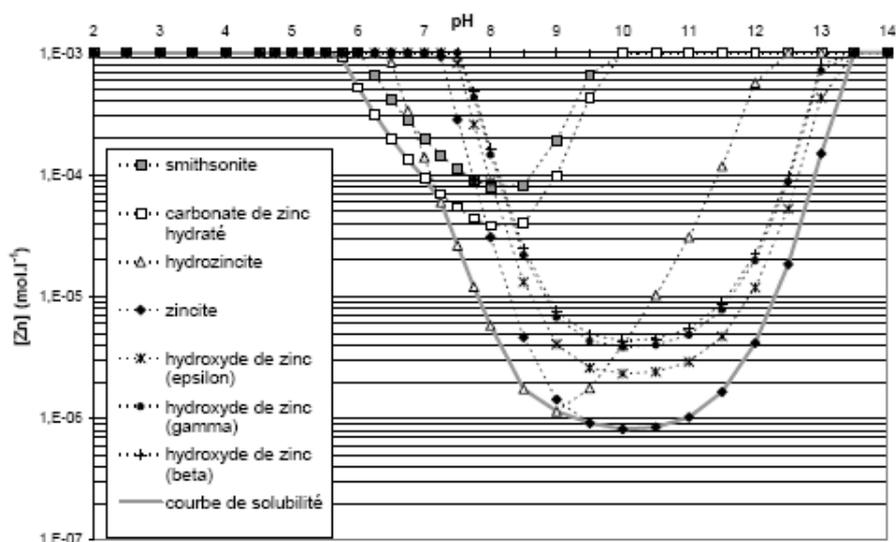


Fig. I.3 : Diagramme de solubilité du Zinc

De tous temps, le législateur a eu pour fonction de protéger les eaux contre la pollution, de façon à préserver leurs utilisations productives et, bien entendu, le maintien de leur existence. Depuis le début de l'industrialisation, au XIX^e siècle, la législation de nombreux pays s'est spécialement occupée de cette question bien qu'avec un succès fort limité, si l'on en juge par la pollution croissante et les nouveaux dangers qui menacent notre environnement et plus particulièrement l'eau.

Ce chapitre propose une synthèse bibliographique assez générale, portant sur les principaux mécanismes physico-chimiques influençant la rétention des éléments traces métalliques (zinc et cadmium) dans les sols calco-carbonaté. L'étude de la spéciation des métaux zinc et du cadmium montre que les réactions de précipitation-dissolution jouent un rôle important vis-à-vis de la mobilité des métaux.

L'élimination des métaux lourds est donc une nécessité majeure pour protéger l'environnement de nuisances générées par ce type de polluants. Pour ce faire, plusieurs méthodes en particulier chimiques, électrochimiques et physico-chimiques sont développées et sont sans cesse améliorées.

ADSORPTION

ADSORPTION

Plusieurs phénomènes physico-chimiques interviennent au cours des transferts des « éléments traces » de la phase liquide vers la phase solide ou inversement. C'est le cas de l'adsorption non spécifique, l'adsorption spécifique et la précipitation.

Ces processus physico-chimiques de rétention peuvent intervenir simultanément, avec une plus ou moins grande importance sur l'interaction totale entre les cations métalliques et la phase solide.

II.1 MODELE D'IMMOBILISATION DES CATIONS PAR UNE SURFACE

Deux types de modèles mécanistiques complémentaires permettent de décrire la fixation d'ions sur une surface chargée : le modèle de *complexation de surface* et le modèle de la *double couche électrique* [38, 39].

II.1.1 Modèle de complexe de surface

D'après Alloway [38] les cations métalliques et les groupements fonctionnels de la surface du solide peuvent interagir selon trois modes pour former :

- Un complexe de surface de sphère interne : l'ion ou la molécule adsorbé est en contact direct avec les groupes fonctionnels de surface ;
- Un complexe de surface de sphère externe : une ou plusieurs molécules d'eau s'interposent entre l'ion et les groupes fonctionnels ;
- Une nuée d'ions diffus : l'ion hydraté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel de la surface chargée, mais neutralise une charge de signe opposé appartenant à la surface adsorbante.

Les complexes de sphère externe et la nuée d'ions diffus sont généralement liés par des forces électrostatiques. Ils sont moins stables que les complexes de sphère interne qui font intervenir des liaisons de type chimique [40- 44].

II.1.2 Origine de la charge électrique de surface

La charge électrique totale d'un minéral peut se décomposer en deux termes :

- ✓ La charge intrinsèque,
- ✓ La charge de surface variable.

Dans le premier cas la charge est conditionnée par la structure et plus particulièrement par les substitutions isomorphes dans le réseau cristallin. Cette charge est fixée et indépendante de la composition de la solution [44]. Dans le deuxième cas, la charge créée par la protonation ou la déprotonation des sites fonctionnels est différenciée de celle causée par les réactions chimiques entre les groupes fonctionnels de surface et les ions présents dans la solution. Les ions adsorbés peuvent être des ions indéterminants le potentiel, c'est-à-dire des ions constitutifs de la structure du solide, ou des ions spécifiques. Ces derniers possèdent une affinité pour la surface non chargée ou de signe opposé. Ces ions ont donc la capacité de déplacer le point de charge zéro (PZC). Cette interaction dépend de la nature de l'ion adsorbé.

II.2 ADSORPTION

De manière générale, l'adsorption se définit comme « un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases contiguës, selon un arrangement en deux dimensions [45].

Deux grands modes d'interactions à l'interface solide-solution peuvent être dégagés : l'adsorption et la précipitation hétérogène.

L'adsorption est un phénomène de surface basé sur des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques : acido-basiques, d'oxydoréduction, de complexation, ou à leur combinaison. Les réactions acido-basiques sont des transferts de protons, et les oxydoréductions des transferts d'électrons. La complexation désigne le transfert de particules autres que le proton ou l'électron.

Selon les liaisons chimiques mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption non spécifique et l'adsorption spécifique.

II.2.1 Adsorption non spécifique

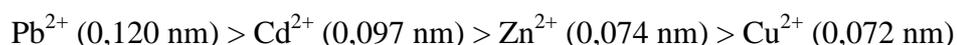
L'adsorption non spécifique, également appelée physisorption ou abusivement « échange ionique » [46, 47], peut être dissociée en deux phénomènes : la complexation surfacique de sphère externe et l'adsorption physique non spécifique.

1. Complexation surfacique de sphère externe

Cette complexation, également nommée adsorption physique spécifique, a lieu dans la couche externe de Helmotz (PEH). Les sites de surface du solide et les cations métalliques sont séparés par la sphère d'hydratation qui accompagne ces derniers. Les interactions de type Van Der Waals (énergie de l'ordre de 1 à 50 kJ mol⁻¹) prédominent.

La surface est sélective vis-à-vis des cations qu'elle fixe par physisorption. L'affinité du cation pour les sites de surface est fonction de plusieurs facteurs : la charge, le rayon hydraté, la spéciation du cation et surtout la nature des sites de surface du solide.

D'après la loi de Coulomb, l'affinité d'échange augmente avec la valence de l'ion et à charge égale, le cation ayant le plus grand rayon non hydraté est préférentiellement adsorbé [40]. Plus le rayon non hydraté d'un cation est faible, plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eau plus puissamment. A valence égale ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe. L'ordre de sélectivité des cations est le suivant :



2. Adsorption physique non spécifique

L'adsorption physique non spécifique, correspond à la compensation de la charge de surface du solide par des ions hydratés (contre-ions) situés dans la couche diffuse. Ces derniers ne forment pas de complexes avec les groupes fonctionnels de surface et sont généralement désignés comme des ions indifférents qui n'ont qu'une interaction électrostatique avec la surface et ils n'ont aucune influence sur la charge et le point de charge nulle du solide. Cette interaction est conditionnée uniquement par la valence du cation métallique et la charge surfacique de la particule solide [48]. Dans la couche diffuse, la

distribution des contre-ions et des Co-ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à L'agitation thermique.

Dans les deux cas, les liaisons mises en jeu sont de type électrostatique. Ces liaisons sont relativement faibles. De ce fait, les éléments sont facilement démobolisables lors de changements physico-chimiques du milieu.

L'augmentation de la force ionique, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration en ions dans la solution, favorise l'adsorption non spécifique. Ce mécanisme dépend du pH, qui :

- ✓ Régule la valeur et la densité des charges de surface ;
- ✓ Détermine l'activité des protons, qui, puisqu'ils réagissent avec les sites de surface, peuvent entrer en compétition avec les cations métalliques pour accéder aux sites de surface ;
- ✓ Conditionne la spéciation des métaux en solution.

La résultante est que l'adsorption est maximale aux alentours des pH neutres et décroît fortement dans les zones extrêmes de pH ($\text{pH} < 2$ ou $\text{pH} > 10$) [48].

II.2.2 Adsorption spécifique

L'adsorption spécifique est assimilable à la formation d'un complexe de sphère interne, c'est-à-dire que le soluté et les sites de surface sont en contact direct (sans molécule d'eau interposée). Cette adsorption a lieu généralement dans la couche interne de Helmotz (PIH) (Fig. II.1). Elle correspond à la mise en place d'une liaison chimique entre les atomes donateurs d'électrons de la surface (ligands de surface) et les solutés accepteurs d'électrons (ions spécifiques) ; on parle alors de chimisorption. Ce type de réaction est donc largement conditionné par la structure électrochimique du cation métallique et celle des groupes fonctionnels de surface.

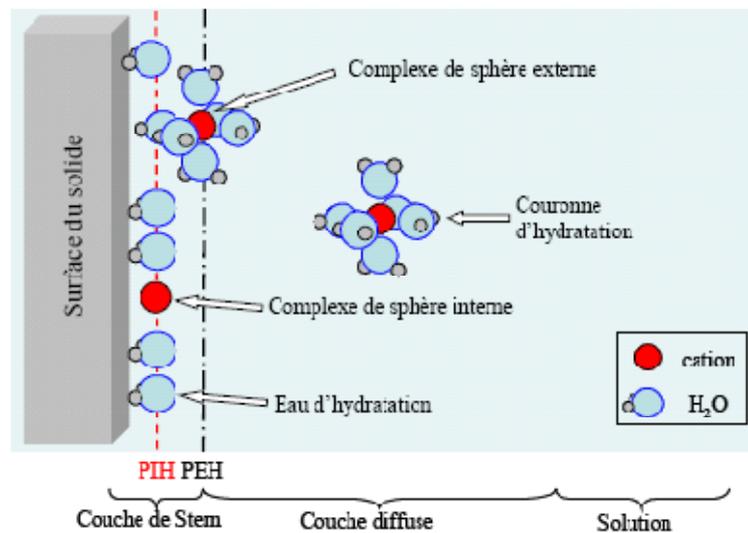
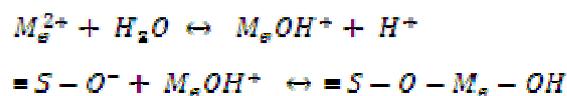


Fig. II.1 : Modèle de triple couche. PIH et PEH désignant respectivement le plan interne et le plan externe de Helmutz

Compte tenu de la nature des liaisons mises en jeu, les complexes formés sont très stables, ce qui rend les cations difficilement échangeables.

L'adsorption spécifique est fortement dépendante du pH et est liée à l'hydrolyse des ions métalliques. Les métaux particulièrement capables de former des hydroxy-complexes sont plus spécifiquement adsorbés sur les surfaces déprotonées chargées négativement [47]. La réaction d'adsorption, entraînant la formation de complexes de sphère interne, peut être décrite selon le processus suivant :



La valeur de la constante de première hydrolyse des cations pK_1 détermine donc l'efficacité de l'adsorption des métaux.

La proportion d'adsorption en sphère interne est d'autant plus grande que la valeur de pK_1 est faible. Ainsi, le plomb se fixe plus favorablement en sphère interne que le cadmium. Pour un même pK_1 , le cation le plus fortement adsorbé est celui dont le diamètre ionique est plus grand [45]. En effet, la complexation en sphère interne suppose la rupture de la sphère

d'hydratation du métal et la formation d'une liaison chimique avec un groupement réactionnel de surface [49].

De plus, après avoir été adsorbés spécifiquement à la surface du matériau, les métaux lourds peuvent diffuser et s'incorporer dans la structure du solide. Ces réactions présentent généralement des cinétiques lentes en fonction de la constante de diffusion dans le solide mais également du pH [48].

II.2.3 Echange ionique

L'échange ionique constitue un cas particulier de l'adsorption. Une réaction d'échange ionique, selon la définition de Sposito [50] est le remplacement d'un ion adsorbé par un ion de la solution. Elle peut être schématisée par l'équilibre suivant :



Avec $(M^{2+})_r$ et $(Me^{2+})_r$ les ions retenus à la surface et $(M^{2+})_s$ et $(Me^{2+})_s$ les ions en solution.

L'échange ionique est un phénomène de surface qui est par nature stœchiométrique [51], isoionique ou hétéroionique [51], et pouvant impliquer des réactions de physisorption mais également de chimisorption [50].

Le terme « échange ionique » est très souvent utilisé pour définir un mécanisme de substitution [52-55]. Si l'on s'en tient aux définitions, cette association est incorrecte. En effet, même si les deux mécanismes peuvent être décrits par le même équilibre, les réactions ne sont pas localisées au même endroit. Un échange ionique implique un échange entre un ion en solution et un ion de surface, alors qu'une substitution décrit un échange entre un ion de surface et un atome situé sur son site cristallographique dans le solide.

Parmi l'ensemble des processus de rétention des métaux lourds par les particules solides, la précipitation est considérée comme le phénomène le plus important, après l'adsorption, elle conduit à la formation d'une phase tridimensionnelle.

II.3 PRINCIPAUX FACTEURS QUI INFLUENT SUR L'ADSORPTION

Différents facteurs affectant l'adsorption du soluté sur la surface solide sont brièvement présentés et discutés :

- La surface spécifique est une caractéristique importante et peut être directement proportionnelle à la capacité d'élimination des ions métalliques ;
- La porosité ou le diamètre des pores. Celle-ci contrôle l'accessibilité de l'ion;
- Le rayon de l'ion métallique seul ou solvaté est un facteur important en termes de diffusion et de site d'adsorption ;
- Dans une solution multi-composée, la compétition de plusieurs espèces pour l'occupation par adsorption des sites actifs réduit les quantités adsorbées dans la solution donnée ;
- Le pH intervient à la fois sur la spéciation des ions en solution mais également sur les charges globales de surface des solides ;
- Une variation de la température influe sur la cinétique de transfert et sur les coefficients de diffusion ;

II.4 LES ISOTHERMES D'ADSORPTION EN PHASE LIQUIDE

Il est parfois difficile d'identifier clairement les réactions de fixation mises en jeu lorsqu'un métal est en contact avec un milieu poreux bien que des observations spectroscopiques puissent apporter des informations sur la nature des liaisons formées. Le problème se complique encore si le milieu poreux est complexe et mal défini. Ces incertitudes sur les réactions impliquées peuvent être contournées par l'emploi d'isothermes d'adsorption. Cette approche a été très largement utilisée pour décrire les équilibres d'adsorption qui présentent en générale trois zones, chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier sur le produit (Fig.II.2):

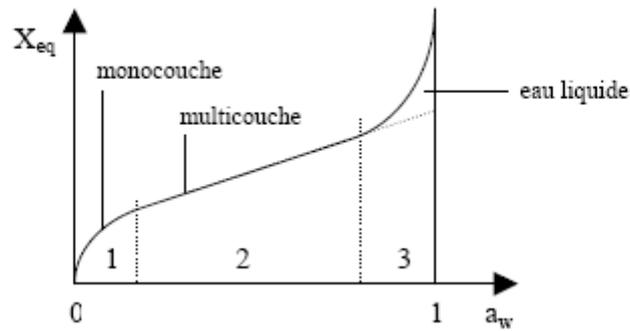


Fig.II.2 : Différentes zones des isothermes de sorption.

La zones I correspond à la formation d'une monocouche moléculaire à la surface du produit. Elle est caractéristique de l'action des forces de Van Der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores de l'adsorbant. L'eau est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules et la surface. Le passage à la zone suivante s'effectue quant toute la surface est saturée.

La zone II correspond à l'adsorption de molécules d'adsorbat sur la monocouche initiale. L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.

La zone III est attribuée à la présence de l'adsorbat à l'état liquide dans les pores du matériau.

Les différentes formes d'isothermes que l'on rencontre sont caractéristiques de la texture du solide examiné, et l'allure de la courbe permet de définir le type de porosité présent au niveau de l'échantillon analysé.

II.4.1 Classification

Parmi les classifications proposées dans la littérature, on distingue celle de Brunauer et coll. et celle de Gilles et al. [56]. Cette dernière (Fig. II.3) qui présente quatre classes principales (S, L, H et C) est la plus utilisée dans l'adsorption en phase aqueuse.

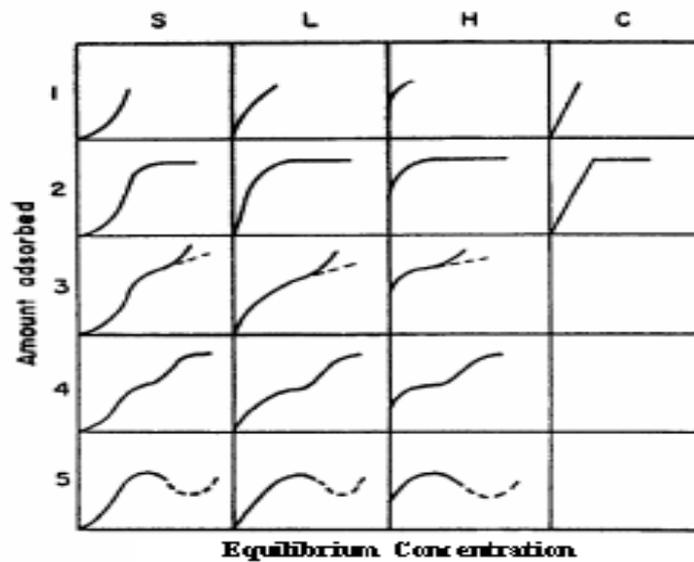


Figure II.3 : Classification de Gilles et al. [56]

Le type S

Les isothermes de type S sont obtenues lors de l'adsorption de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire. L'adsorption de ces molécules se fait verticalement.

Le type L

Cette forme courante, présente un palier indiquant que l'adsorption devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Elle est caractéristique de l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles.

L'isotherme L est de loin la plus répandue dans la littérature de la chimie des sols [44, 45] et l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuses. Elle est caractérisée par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations, ce qui indique que l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et du soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [55, 56].

Le type H

Ce type de courbes s'observe lorsque les solutés présentent une grande affinité pour les adsorbants. A très faibles concentrations ces isothermes ne débutent pas à zéro sur l'axe des quantités adsorbées à l'équilibre mais à une valeur positive. Ces isothermes sont souvent rencontrées lorsque le soluté est chimisorbé.

Le type C

Ce type d'isothermes indique qu'il y a une compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites d'adsorption. Elles sont caractéristiques de l'adsorption de solutés ayant une grande affinité pour le solide.

II.5 MODELES D'ADSORPTION

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles de Langmuir, de Freundlich, Temkin, Elovich, etc... Ces modèles, notamment celui de Freundlich, s'ils prennent en compte implicitement l'hétérogénéité énergétique de la surface, ne permettent pas de l'étudier ni de connaître la nature des sites de fixation des différentes molécules.

II.5.1 Modèle de Langmuir

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

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

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

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

Le phénomène d'adsorption est considéré comme dynamique. Il résulte de l'équilibre entre deux phénomènes inverses : l'adsorption et la désorption du soluté

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

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

Où :

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

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

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

x = quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg) ;

m = masse de l'adsorbant (g).

La représentation de q_e en fonction de C_e conduit à la figure II.4 suivante :

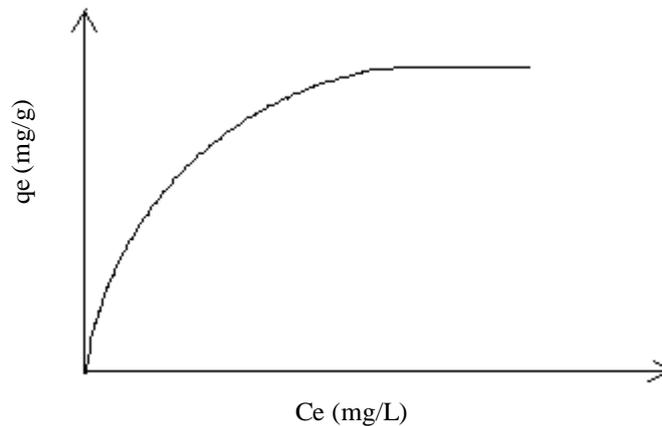


Fig. II.4 : Représentation de l'isotherme de Langmuir

Lorsque le terme $K_L C_e$ tend vers 0, l'équation de Langmuir devient:

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e$$

Lorsque $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à :

$$q_e = q_m$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet d'accéder aux valeurs de la quantité maximale pouvant être adsorbée (q_m) et la constante K_L [57].

II.5.2 Isotherme de Freundlich

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi, contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum.

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (cas de l'adsorption non idéale). Elle se présente sous la forme :

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

k_F est appelé constante de Freundlich. Elle donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque k_F augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

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

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

La représentation graphique de $\text{Log } q_e$ en fonction de $\text{Log } C_e$ permet d'accéder aux constantes k_F et n .

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [58] :

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

R.E Treybal [59] rapporte que si :

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile ;
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile ;
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

II.5.3 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin contient un facteur qui tient compte explicitement des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Temkin a supposé que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement est linéaire et non pas exponentielle comme le cas du système conduisant à l'équilibre de Freundlich.

Le modèle de Temkin est donné par :

$$q_e = \frac{R T}{b} \ln A C_e$$

La forme linéaire de l'équation ci-dessus est :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e$$

Avec : $B = \frac{R T}{b}$

A : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/ mg);

B : constante liée à la chaleur d'adsorption;

R : constante des gaz parfaits ;

T : la température.

Si l'adsorption obéit à l'équation de Temkin, la variation de l'énergie de Temkin et la constante d'équilibre de Temkin peuvent être calculés par le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ [58].

II.5.4 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est basé sur le principe d'une cinétique supposant que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique la formation de multicouche sur la surface de l'adsorbant [59].

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

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

Où :

K_e : constante d'équilibre d'Elovich ;

q_m : capacité maximale d'adsorption (mg g^{-1}).

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

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

II.6 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

En général, la vitesse d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique. Souvent, on cherche à agir sur elle afin de l'augmenter (accélérer le processus) ou la diminuer selon le cas. La cinétique indique de quels facteurs dépend la vitesse et montre comment on peut la contrôler [59].

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

1. diffusion de l'adsorbat à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe) ;
2. diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant. Ce phénomène se produit suite à l'existence d'un gradient de concentration. C'est en général l'étape la plus lente et donc l'étape limitante de la cinétique d'adsorption (diffusion intra-granulaire) ;
3. fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant. Cette étape est très rapide et n'est donc pas limitante [60].

Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux types : Les modèles basés sur la réaction et les modèles fondés sur la diffusion [61].

II.6.1 Modèle de premier ordre

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre [62].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbé à l'équilibre et à l'instant t et k_1 la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et 0 et q_t pour la quantité adsorbée, conduit à la relation suivante :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln}(q_e) - k_1 t$$

La quantité adsorbée q_t à l'instant t est calculée à l'aide de la relation ci-dessous :

$$q_t = (C_0 - C_t)V / m$$

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

C_0 : Concentration initiale en en soluté de la solution (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle en en soluté à l'instant t (mg/L).

Ce modèle décrit de manière satisfaisante la cinétique d'adsorption de bon nombre de systèmes.

II.6.2 Cinétique de second ordre

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second-ordre [63].

L'équation différentielle de ce modèle s'écrit alors :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

Où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre.

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de $1/(q_e - q_t)$ en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante k_2 .

II.6.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption. La possibilité de diffusion intra-particulaire peut être mise en évidence en utilisant le modèle basé sur la théorie de Weber et Morris [65, 66]. Selon cette théorie :

$$q_t = k_d \sqrt{t}$$

Où k_d est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-1/2}$) pouvant être calculée en portant la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$.

II.7 SORPTION DES IONS METALLIQUES

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction des espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption. Cette capacité est liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, les carbonates jouent un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme. Parmi ceux-ci, les carbonates (la calcite et l'aragonite) à pouvoir adsorbant élevé, ont une place privilégiée dans la purification des eaux et la décoloration des sucres.

Dans le cadre d'une recherche sur la valorisation de déchets solides, il nous a semblé opportun de nous intéresser à la poudre de coquillages dont l'abondance est signalée et dont l'usage est limité au domaine de la biominéralisation calcifiée [67].

L'adsorption et la précipitation des ions métalliques en présence de carbonate de calcium (CaCO_3) ont été étudiées par plusieurs auteurs [68-71], afin de comprendre le processus de rétention de ces ions dans les sols calcaires. McBride [70] rapporte dans un de ses articles relatif à l'étude de la chimisorption des ions Cd^{2+} par la surface de la calcite que :

- la capacité d'élimination du cadmium dépend de la taille des particules de CaCO_3 ;
- la chimisorption de ces ions par le carbonate de calcium est très rapide ;
- la précipitation de CaCO_3 est trop lente.

Il ajoute également que la présence de concentrations élevées en ions Cd^{2+} provoque :

- la nucléation de CaCO_3 selon le mécanisme suivant :



ce qui explique que tous les sites de surface de la calcite sont couverts.

- La précipitation des ions Cd^{2+} sur les particules de CaCO_3 (formation d'un revêtement) se fait selon le mécanisme suivant :

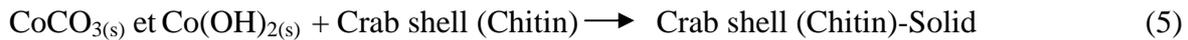
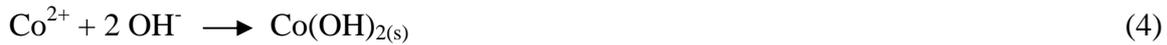


Le résultat de cette réaction est la baisse du pH de la solution. La formation de ce revêtement rend la dissociation du CaCO_3 peu probable sous l'effet de la baisse du pH.

Ce même auteur rapporte dans une autre étude [72] que l'affinité des métaux divalents pour la calcite est fonction du rayon ionique. En effet, le cadmium dont le rayon ionique est proche de celui du calcium est plus facilement chimisorbé que le manganèse dont le rayon ionique (0.08 nm) est très inférieur à celui du calcium.

De nombreux travaux [73, 74] ont montré que le carbonate de calcium provenant de coquilles de crabes est très efficace pour le traitement des eaux usées polluées par le plomb. Moo-Yeal Lee et al. [74] quant à eux ont évalué la faisabilité d'utiliser les coquilles de crabes pour l'élimination du cobalt contenu dans des eaux usées. Ils ont conclu qu'en milieu acide, le carbonate de calcium de la coquille de crabe se dissout ce qui provoque la formation d'un

précipité de cobalt. En raison de la variation de pH suite à la dissolution du carbonate de calcium, ces auteurs ont proposé les mécanismes suivants pour la rétention du cobalt :



Par conséquent, pour des pH élevés, l'élimination du cobalt par la coquille de crabe semble se faire essentiellement par dissolution de carbonate de calcium suivie de la précipitation de l'hydroxyde de cobalt près de la surface de la coquille.

Théoriquement, la solubilité du carbonate de calcium peut être modifiée par le pH de la solution. Par conséquent, les espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} prédominent à $\text{pH} < \text{pK}_1$ et $\text{pH} > \text{pK}_2$ avec $\text{pK}_1=6.3$ et $\text{pK}_2=10.3$ [74]. Snoeyink et al. [75] indiquent que lors du traitement d'effluents industriels comportant des ions métalliques, le pH est le facteur le plus important dans l'élimination des métaux par le carbonate de calcium. Ce dernier pouvant se dissocier aussi bien à pH 11 qu'à pH 5, les espèces HCO_3^- et CO_3^{2-} peuvent également être responsables de la formation de carbonate de cobalt. Donc, le pH de la solution joue un rôle très important.

Volesky [76] rapporte que l'utilisation de nouveaux biosorbants contenant du carbonate de calcium peut être considérée comme étant un processus d'adsorption alternatif aux méthodes classiques de traitement de déchets liquides contaminés par les métaux lourds. En raison de la présence de carbonate de calcium, l'efficacité d'adsorption des métaux lourds est améliorée et le pH de la solution augmente. Une enquête sur le mécanisme de l'élimination des ions métalliques par ces biomatériaux [77, 78] suggère que les ions métalliques sont éliminés par formation de précipités sur la surface des biomatériaux.

Les sols calcaires qui sont composés de carbonate de calcium présentent un bon potentiel d'adsorption vis-à-vis les métaux lourds. Il a été constaté que la présence de carbonate de calcium dans les sols peut avoir des effets directs ou indirects sur la mobilité des

métaux lourds: directe par le biais des interactions des métaux avec la surface et indirecte pour leur effet sur le pH du sol [79].

Certaines études entreprises sur l'adsorption des ions Cd^{2+} [80, 81] ont montré à partir de données de solubilité, la formation de CdCO_3 dans les sols. La rétention des ions Cd^{2+} présents en milieu acide est relativement faible, du fait de la présence d'autres cations tels que le H^+ qui déplace facilement les ions Cd^{2+} des sites d'adsorption au sol.

Dans les sols, en particulier les sous-sols profonds, l'argile, les carbonates et les oxydes minéraux jouent un rôle majeur dans le devenir et la mobilité des métaux lourds [82]. Des études portant sur la sorption des ions Pb(II) par les minéraux carbonatés, notamment la sorption des ions Pb(II) sur la calcite, ont montré plusieurs mécanismes de sorption, y compris l'échange cationique avec les ions Ca^{2+} de la calcite [83, 84].

Papadopoulos et al. [85] indiquent que pour de faibles quantités de cations Cd^{2+} , ces derniers peuvent remplacer les ions Ca^{2+} situés sur des sites de surface accessibles et le mécanisme réactionnel dominant est la chimisorption des ions Cd^{2+} qui se déroule selon la réaction : $\text{Cd}^{2+} + \text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CdCO}_3 + \text{Ca}^{2+}$. Ce mécanisme ne s'accompagne pas d'un changement de pH au cours de l'adsorption. Lorsque tous les sites de surface du CaCO_3 sont occupés par les ions Cd^{2+} , le dépôt de CdCO_3 sur la surface du CaCO_3 a lieu par nucléation et précipitation de CdCO_3 selon la réaction :



Il en résulte un abaissement du pH car le CaCO_3 recouvert par la précipitation du CdCO_3 ne réagit pas avec l'acidité produite.

Dans les phénomènes de pollution des eaux et sédiments par les métaux lourds, les interactions sédiments-cations métalliques jouent un rôle clé qui règle le comportement de ces métaux, leur distribution dans la phase solide et leur transfert dans l'eau. Ces interactions font intervenir plusieurs types de phénomènes de surface dont la précipitation (sous formes oxydées, réduites), la coprécipitation et l'adsorption (par plusieurs mécanismes) sur des composés minéraux et organiques [86].

An et al.,[87] ont évalué la capacité de fixation de plusieurs ions métalliques en solution (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} et Cr^{3+}) par la carapace de crabe. Ils ont démontré que ce biosorbant est plus efficace que la résine, la zéolite et le charbon actif.

Lee et al. [88] ont étudié la sorption des ions Zn^{2+} par les carbonates de calcium de la carapace de crabes à différents pH de solution. Leurs résultats ont montré qu'en milieu acide, le carbonate de calcium se dissocie en Ca^{2+} et CO_3^{2-} et ces derniers réagissent avec les protons H^+ pour former HCO_3^- et H_2CO_3 . C'est pour cette raison, que dans un milieu très acide, les ions Zn^{2+} ne peuvent pas se combiner avec les CO_3^{2-} pour former le ZnCO_3 .

Kim et Park [89] qui se sont intéressés à l'élimination des ions Pb^{2+} par la carapace de crabes ont conclu que la chitine ne peut adsorber qu'une quantité limitée d'ions Pb^{2+} . Cette quantité est très inférieure à la quantité pouvant être éliminée par précipitation à pH 5. D'autre part, Lu et al. [90] rapportent qu'en milieu très acide ($\text{pH} \ll 4$), l'échange cationique entre les ions Zn^{2+} et Ca^{2+} est peu probable car les protons H^+ rentrent en compétition avec les ions Zn^{2+} pour l'occupation des sites de surface de la carapace

Frank et al. [91] dans leur article consacré à l'étude de l'adsorption et la désorption des phosphates par l'aragonite et la calcite dans l'eau de mer, rapportent que l'adsorption des phosphates est indépendante de la salinité, mais elle dépend fortement de la concentration en ions bicarbonates car ces derniers diminuent l'adsorption des phosphates par le CaCO_3 suite à l'existence d'effets concurrentiels pour l'occupation des sites positifs. Ils rapportent également que le carbonate de calcium adsorbe mieux les phosphates en milieu aqueux faiblement concentré en ions bicarbonates.

LASSABATERE [92] rapporte dans sa thèse que la rétention des métaux dans le sol est liée à son caractère carbonaté. Dans les milieux carbonatés, les métaux lourds peuvent subir des mécanismes d'adsorption et de précipitation. Les métaux peuvent s'adsorber sur les grains de la calcite [93] et cette adsorption peut être initiatrice de mécanismes de précipitation de surface. Pour le zinc par exemple, celui-ci peut précipiter sous forme d'oxydes tels que la zincite (ZnO), d'hydroxydes de zinc ($\text{Zn(OH)}_{2(s)}$), de carbonate de zinc ($\text{ZnCO}_{3(s)}$) [94], ou d'hydroxycarbonates tels que l'hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_{2(s)}$) [95]. Le cadmium peut précipiter sous forme d'otavite (CdCO_3) à forte concentration [96]. Laurent [97] indique

également que ces précipités peuvent se former par précipitation classique ou par précipitation de surface. Dans ce cas, les métaux ne s'associent plus avec des ligands CO_3^{2-} et OH^- de la phase aqueuse mais les mécanismes impliquent directement les métaux et les grains de calcite.

Shuguang Lu et al. [98] ont également étudié l'influence de la présence d'autres ions métalliques (Cu^{2+} et Pb^{2+}) sur l'adsorption des ions Zn^{2+} par la carapace de crabes. Le résultat trouvé indique que la présence de ces ions diminue l'efficacité de l'adsorption des ions Zn^{2+} de manière significative puisque le rendement passe de 83.4 % à 39.9 %, 35.8 % et 22.8 % avec l'augmentation de la concentration initiale des ions Cu^{2+} de 0 à 25, 50 et 100 mg/L respectivement et de 83.4 % à 72.8 %, 70.1 % et 59.7 % avec l'augmentation de la concentration des ions Pb^{2+} de 0, 25, 50 et 100 mg/L respectivement. Il a été également constaté une faible variation du rendement d'élimination des ions Cu^{2+} par la présence des ions Zn^{2+} dans la solution traitée. Le rendement d'adsorption du cuivre présent seul en solution à raison de 100 mg/L est de 99.6 %, il passe à 96.6 % à partir d'une solution contenant la même quantité de cuivre et de zinc (100 mg/L). Concernant l'adsorption du plomb, aucun effet n'a été observé sur le rendement d'adsorption de cet élément lorsqu'on introduit des ions Zn^{2+} dans la solution de plomb. L'affinité de la carapace de crabes pour les métaux lourds suit l'ordre : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Le comportement de la sorption des ions Fe(II) sur la calcite a été étudié en absence de l'oxygène par Mettler et al. [99]. Les résultats ont montré que ces ions sont retenus par adsorption sur la surface de la calcite et par co-précipitation du FeCO_3 formant ainsi un mélange de phases Fe/Ca-carbonate. D'autre part, ayant abouti à une cinétique du premier ordre, ces auteurs concluent que la fixation des ions Fe(II) a lieu sur les sites CO_3^{2-} de surface de la calcite.

D'autres auteurs [100-109] se sont intéressés à l'élimination éléments tels que les phosphates, les sulfates, le zinc, le cobalt, le cadmium, le fer et le magnésium...etc par la calcite et l'aragonite.

-PREPARATION-
-METHODES DE CARACTERISATION-
-PROCEDURE EXPERIMENTALE-
DE LA POUDRE DE COQUILLAGE

CHAPITRE III

PREPARATION-METHODES DE CARACTERISATION-POROCEDURE EXPERIMENTALE DE LA POUDRE DE COQUILLAGES

Nous nous proposons d'aborder la méthode de préparation et les méthodes de caractérisation de la poudre de coquillages récoltés de la côte de Bejaïa (nord Algérien). Ces matières solides qui existent en grande quantité dans notre environnement, peuvent être ramassées et transformées en matériaux adsorbants selon la procédure décrite ci dessous

III.1 PREPARATION DES ECHANTIONS

III.1.1 Lavage à l'eau froide

Les coquillages ramassés sont lavés à l'eau froide et à température ambiante. Ce lavage a été répété plusieurs fois afin d'éliminer toutes les impuretés solubles dans l'eau avant de les soumettre au séchage dans une étuve à 40 °C pendant 24h.

III.1.2 Concassage

Les coquillages lavés et séchés sont ensuite introduits dans un concasseur à mâchoires de laboratoire de type FRITCH.L1 afin de réduire leur taille à quelques millimètres.

III.1.3 Broyage

Le matériau sec concassé est broyé à l'aide d'un broyeur planétaire à billes qui comporte deux jarres de marque FRITSCH avec une vitesse de rotation de 300 tr/min et pendant 1 h. Les particules récupérées sont tamisées et la fraction de diamètres inférieurs à 0.2 mm est retenue pour l'étude de l'adsorption de métaux lourds.

III.2 CARACTERISATION PHYSIQUE DE LA POUDRE

La connaissance de la structure et de la composition de la poudre de coquillages nous permettra de mieux comprendre les mécanismes de rétention des métaux lourds afin de mieux comprendre le comportement et le devenir des cations métalliques dans l'environnement. C'est dans ce but que nous l'avons caractérisé minutieusement par diverses méthodes physico-chimiques telles que la DRX, l'IRTF, le MEB-EDS et la thermogravimétrie (ATG).

Ces différentes techniques utilisées nous renseignent sur les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques de la poudre utilisée comme adsorbant.

III.2.1 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes sur la surface du matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} utilisé correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'analyse de la poudre de coquillages est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type IRAFFINITY-1 CE de marque Shimadzu qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités d'absorption. Le spectre d'absorption infrarouge obtenu (aragonite bien cristallisée) (fig. III.1) montre que cette dernière est hydratée puisque la bande située entre 4000 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} est caractéristique de la liaison O-H et les autres pics sont caractéristiques de l'ion CO_3^{2-} .

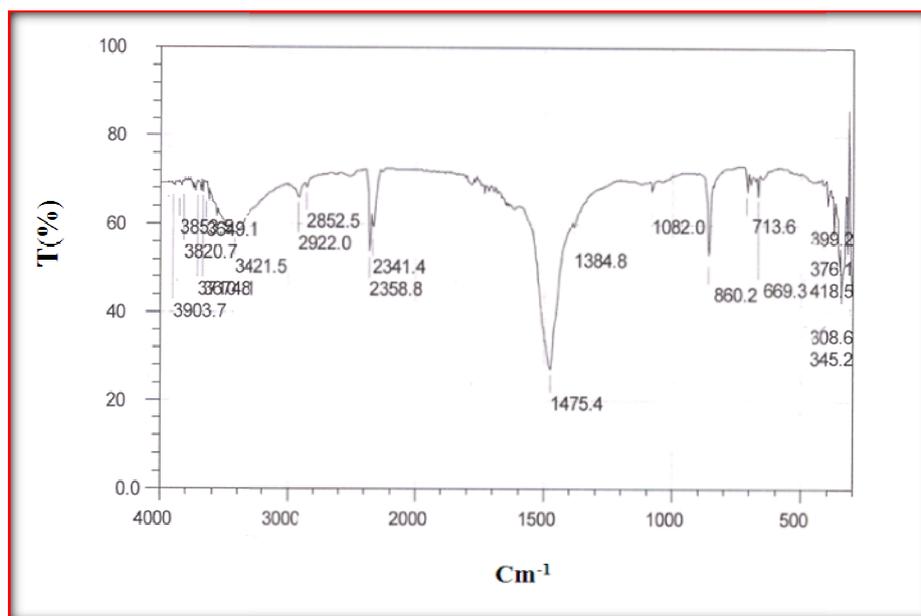


Fig. III.1 : Spectre d'absorption infrarouge de la poudre de coquillages.

IV.2.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...). Cette méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X et à mesurer l'intensité des rayons diffusés selon l'orientation dans l'espace. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente alors des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de diffraction. Selon la nature de l'information recherchée (identification minéralogique simple ou structure cristalline) et selon la nature de l'échantillon étudié, différentes analyses sont possibles.

La caractérisation par DRX a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de type « Epert Prof. Panalytical, en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre (1,5418 Å). Les données ont été enregistrées avec un angle de diffraction 2θ variant de 1 à 120° avec un pas de 0,02° et un temps d'acquisition de 10 s.

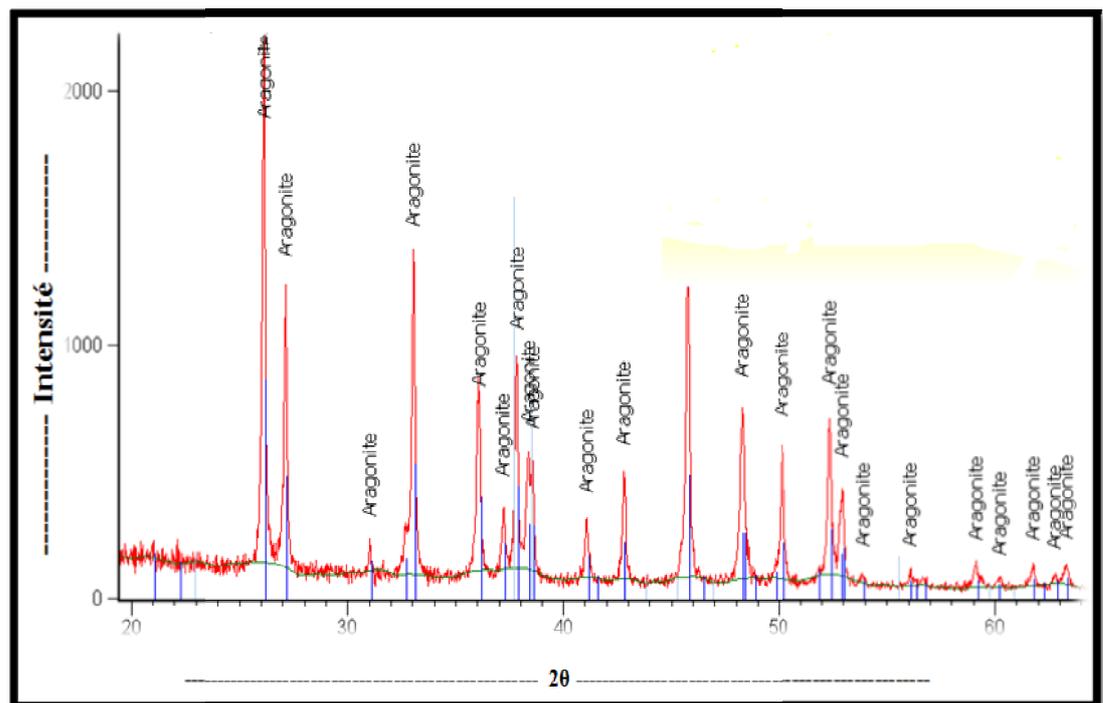


Fig. III.2 : Spectre de diffraction-X de la poudre de coquillages.

La figure III.2 présente le diffractogramme de l'échantillon brut en poudre. Il a été obtenu avec un échantillon de poudre finement broyé. L'utilisation des données ASTM a

permis de conclure que la poudre de coquillages est constituée à 100 % aragonite et qu'aucune trace significative de calcite n'a été détectée.

III.2.3 Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage

Par microscopie électronique à balayage (MEB), nous avons pu observer la surface externe et évaluer la composition chimique majoritaire de la poudre de coquillages.

Lorsqu'un faisceau d'électrons accélérés frappe une surface, cette dernière émet divers rayonnements. Parmi les électrons émis, on trouve les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires (Fig. III.3). Les électrons du premier type sont caractéristiques du numéro atomique moyen de la cible et l'image formée en utilisant le signal provenant de la détection des électrons du second type fournira un contraste lié à la fois à la composition locale de l'échantillon et à sa topographie. L'image finale obtenue par le microscope électronique à balayage est le résultat de ces deux types d'électrons. Couplée à la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) est une méthode qui permet de connaître la composition chimique de la surface du matériau étudié. Cette analyse utilise les électrons rétrodiffusés et s'effectue à partir de l'observation de l'échantillon. Cette analyse présente l'avantage d'être très rapide mais l'inconvénient d'être moins précise qu'une analyse élémentaire.

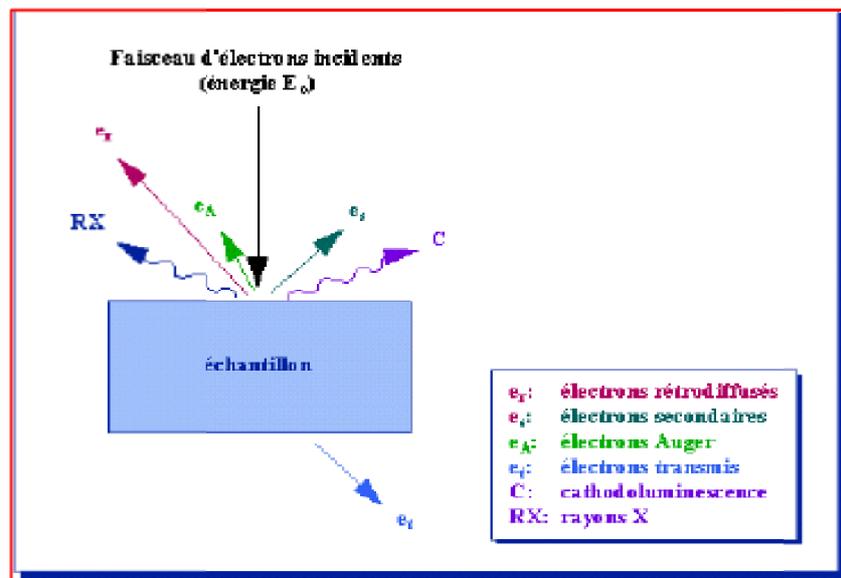


Fig. III.3: Interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon au MEB

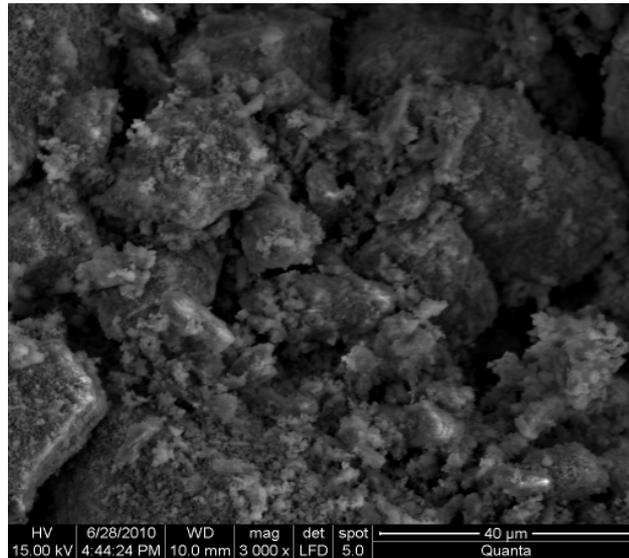


Fig. III.4: Observation de la surface d'un échantillon de la poudre de coquillages par Microscopie Electronique à Balayage(MEB)

Une micrographie réalisée au microscope électronique à balayage (FEI-QUANTA200) (figure III.4) a montré que la poudre de coquillages se présente sous forme d'agglomérats ce qui est probablement dû à la finesse de la poudre utilisée

Tableau III.1 : Quantification de la surface d'un échantillon de la poudre de coquillages par (EDS)

Element	Wt %	At %
C _K	18.60	30.16
O _K	41.38	50.38
Ca _K	40.03	19.45

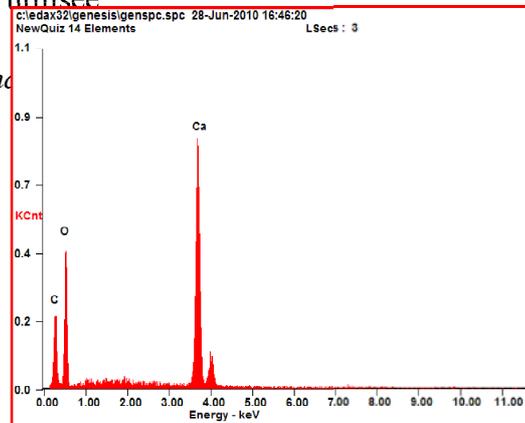


Fig. III.5: Spectre de surface de la poudre de coquillages par (EDS)

D'autre part, l'analyse quantitative par EDS de ce même échantillon montre que celui-ci se compose d'environ 30 % de carbone, 50 % d'oxygène et 19 % de calcium (% atomique) (tableau III.1). Ce résultat confirme l'analyse de diffraction des rayons X qui a montré que notre poudre est constituée de carbonate de calcium.

III.2.3 Analyse thermique TG et DTG

Des analyses thermiques telles que l’TG et la DTG sont réalisées avec la poudre de coquillages. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la figure III. 6.

L’appareil utilisé (SETARAM ; TG_DTA92) est équipé d’une thermo-balance de précision ± 0.1 mg. Les analyses sont réalisées sous atmosphère d’azote, dans un domaine de température allant de la température ambiante jusqu’à 800 °C est avec une vitesse de chauffe de 10 °C min^{-1} . Une fois la température de 800 °C atteinte, les échantillons y sont maintenus pendant une heure à cette température, puis ils sont refroidis jusqu’à la température ambiante.

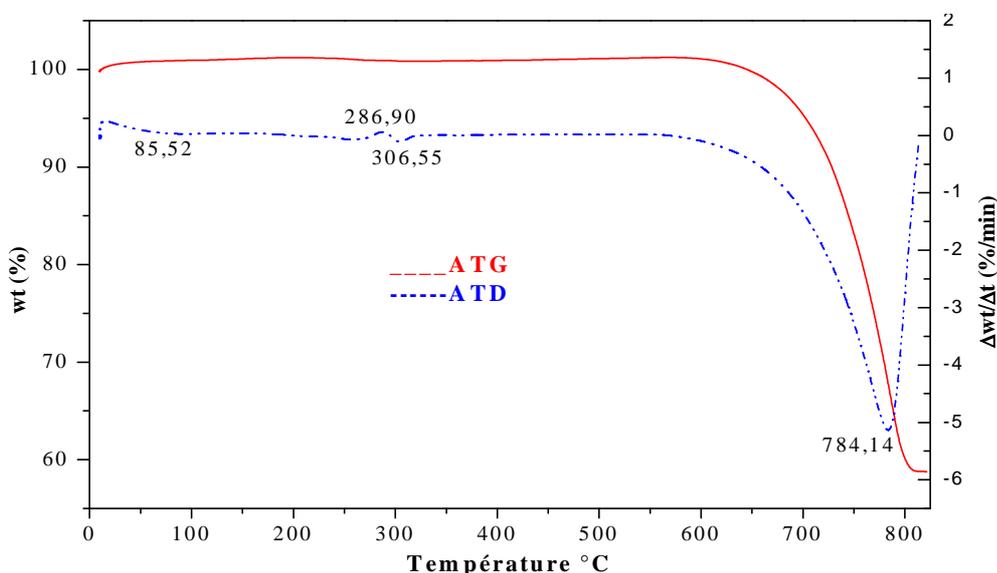


Fig. III.6 : Courbes de TG et de DTG de la poudre de coquillage.

La figure III.6 relative au comportement de la poudre de coquillages avec l’élévation de la température révèle que :

- Dans le domaine de température compris entre 0 et 650 °C, aucune perte de masse de l’échantillon n’a été enregistrée.
- Une perte de masse importante, estimée à 58 % est enregistrée dans le domaine de température situé entre 650 et 800 °C. Le pic endothermique observé à 784 °C sur la

courbe de la DTG témoigne de la décomposition du matériau suivie de la disparition des composés volatils CO, CO₂ [71].

III.3. DISPOSITIF D'ADSORPTION DES IONS METALLIQUES (Cd²⁺ - Zn²⁺) PAR LA POUDRE DE COQUILLAGES

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure III.7, Il est composé essentiellement d'un réacteur agité fermé, ayant une capacité de 1 litre où se produit le phénomène d'adsorption. Le contact adsorbant- adsorbat est assuré grâce à un barreau magnétique tournant à la vitesse de 960 tours par minute. Le contrôle ainsi que la régulation de la température du mélange sont assurés grâce à un thermocouple (sonde) plongeant directement dans la solution.

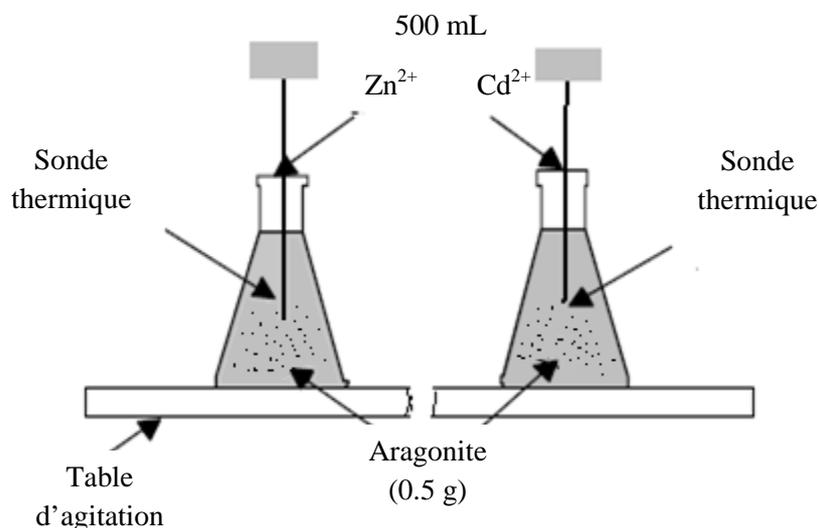


Fig III.7 : Schéma de principe des expériences d'adsorption en batch

Dans ce chapitre nous avons décrit les différentes techniques physico-chimiques et spectroscopiques utilisées pour caractériser la poudre de coquillages de la côte de Bejaïa.

L'emploi de ces techniques de caractérisation pour notre matériau a révélé que cette poudre est constituée de 100 % d'aragonite ; c'est du carbonate de calcium (CaCO₃).

**ETUDE DE L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS SUR LA
POUDRE DE COQUILLAGES - MODELISATION DE LA CINETIQUE
ET DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.**

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS SUR LA POUDRE DE COQUILLAGES – MODELISATION DE LA CINETIQUE ET DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la capacité d'adsorption des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} par l'aragonite naturelle issue de coquillages (palourdes: *Ruditapes philippinarum* et *Cerastoderma Edule*) réduits en poudre. Avant d'être utilisée, la poudre obtenue est tamisée afin de récupérer la tranche granulométrique dont le diamètre des particules est inférieur à 0.2mm. L'étude des paramètres ayant une influence sur l'adsorption des métaux lourds par la poudre de coquillages, la cinétique et les isothermes d'adsorption sont rapportés dans ce chapitre.

IV.1 PREPARATION DES SOLUTIONS

IV.1.1 Préparation de l'eau acidulée

Elle est préparée à partir de l'eau distillée à laquelle nous avons ajouté une quantité adéquate d'acide chlorhydrique afin d'obtenir le pH désiré. Celle-ci servira de solvant pour la préparation des solutions en ions métalliques utilisées.

IV.1.2 Préparation de la solution d'acide chlorhydrique (HCl 1N)

Celle-ci est obtenue en ajoutant 4,24 ml d'une solution d'acide chlorhydrique commerciale, de densité 1,19 g/mole et de 37 % de pureté dans environ 1L d'eau distillée.

IV.1.3 Préparation des solutions de Cd^{2+} et de Zn^{2+}

La dissolution de 2,68 g de nitrate de cadmium hydraté ($Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) et de 4,40 g de sulfate de zinc hydraté ($Zn(SO_4) \cdot 7 H_2O$) dans un 1 L d'eau distillée permet de préparer des solutions mères à 1g/L de Cd^{2+} et Zn^{2+} respectivement. Ces solutions seront utilisées pour la

préparation de solutions filles de concentrations pouvant varier de 5 à 140 mg/L suite à des dilutions successives.

IV.2 METHODES ET APPARELS DE MESURE

IV.2.1 Analyses des solutions préparées par absorption atomique (SAA)

Le principe de l'absorption atomique consiste à atomiser dans une flamme la solution contenant l'élément à doser et à mesurer l'absorption du rayonnement monochromatique qui traverse la flamme. L'absorption d'une radiation obéit à la loi de Beer-Lambert :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon.L.C$$

Avec :

I_0 : Intensité de la radiation incidente ;

I : intensité de la radiation après absorption ;

ε : coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser ;

C : concentration de l'élément à doser ;

L : longueur du trajet dans la flamme contenant l'élément à doser.

IV.2.2. Préparation des solutions étalons

A partir des solutions mères en Cd^{2+} et Zn^{2+} , une série de solutions de concentrations connues obtenues par dilutions successives ont été préparées. Ces solutions de concentrations connues, ont été utilisées pour déterminer leur absorbance au maximum de la bande d'absorption et donc de tracer la courbe d'étalonnage absorbance en fonction de la concentration. L'application de la loi de Beer Lamber ($A = \varepsilon L C$) qui vérifie la relation de proportionnalité entre l'absorbance (A) et la concentration (C) permet de calculer la longueur du trajet dans la flamme contenant l'élément à doser (L) et coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser (ε).

IV.2.3. Mesure du pH des solutions préparées

Le pH des solutions utilisées est mesuré au moyen d'un pH mètre 3305 JENWAY, préalablement étalonné en utilisant des solutions tampon adéquates.

IV.3 ADSORPTION DU CADMIUM ET DU ZINC PAR L'ARAGONITE NATURELLE (POUDRE DE COQUILLAGES)

Toutes les expériences menées dans le réacteur utilisé ont été réalisées selon la procédure décrite ci-dessous :

La solution de Cd^{2+} ou de Zn^{2+} dont la concentration initiale est connue, est versée dans le réacteur préalablement amenée à la température désirée. L'agitation est mise en route immédiatement afin d'assurer une homogénéisation de la température de la solution. Une sonde plongée dans la solution permet de contrôler la température.

Une fois que la température de travail fixée est atteinte, on introduit l'aragonite à l'intérieur du réacteur et on déclenche immédiatement le chronomètre. Des échantillons du mélange réactionnel sont prélevés à des intervalles de temps réguliers afin de suivre l'évolution de la concentration résiduelle en Cd^{2+} ou Zn^{2+} . Les échantillons prélevés sont filtrés rapidement afin d'empêcher la réaction d'adsorption de se poursuivre en dehors du réacteur. Les filtrats sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique (SAA) à la longueur d'onde $\lambda = 228,8$ et $\lambda = 213,9$ nm correspondant au maximum d'absorption des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} respectivement.

IV.4 ETUDE DU PROCESSUS D'ADSORPTION

IV.4.1 Mise en évidence des différents paramètres influant sur l'adsorption

Comme il a été précisé précédemment, au début du chapitre, l'un des objectifs visé par cette étude est de mettre en évidence l'influence de certains paramètres qui sont liés d'une part, à la nature physique de l'adsorbant et d'autre part, à la nature de l'adsorbat (le poids moléculaire, la taille...), sans oublier les conditions opératoires tels que le pH de la solution, la concentration initiale du soluté et la masse de l'adsorbant utilisé.

Les carbonates sont caractérisés par le groupement CO_3^{2-} auquel viennent s'associer habituellement des cations bivalents comme Ca^{2+} (calcite, aragonite), Ca^{2+} et Mg^{2+} (dolomite) ou Fe^{2+} (sidérite). Ces carbonates sont le siège de processus d'adsorption-coprécipitation avec par exemple substitution d'éléments traces divalents comme Cu^{2+} [88].

Le constituant inorganique des mollusques et coquillages est le CaCO_3 , qui peut être sous deux formes cristallines principales à savoir : la calcite et l'aragonite. Un certain nombre d'études antérieures [93,94, 99] avaient montré que les surfaces minérales de la calcite et de l'aragonite d'origines géologiques adsorbent les cations métalliques. En effet, les ions manganèse, par exemple, étaient fortement adsorbés par CaCO_3 par substitution de Ca^{2+} par les ions Mn^{2+} à la surface de la calcite, formant ainsi des solutions solides sur ces sites [90]. D'autres travaux relatifs à l'adsorption des ions Zn^{2+} par la calcite, la dolomite et la magnésite [98] indiquent que le zinc peut être chimisorbé par des carbonates.

Boeglin [92] a montré que les carbonates sont responsables de la neutralisation du pH des solutions acides et par conséquent, de la formation de précipités et de complexes de métaux et principalement le Cuivre.

Des recherches concernant l'étude du mécanisme d'adsorption des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} montrent que ce dernier se fait par voie d'échange avec Ca^{2+} dans la couche superficielle de la calcite bien que la sorption des métaux semble se dérouler sur moins de 10% des sites [93]. Les mesures de la rétention du cadmium par la calcite ont également indiqué que la quantité de Cd^{2+} adsorbé dépendait de la taille des particules CaCO_3 [98]. Dans la même étude, il a été montré que l'adsorption du Cd^{2+} sur le carbonate de calcium est très rapide et que les précipitations du CdCO_3 observées à concentrations très élevées en cadmium est lente.

IV.4.2 Influence du pH de la solution

Le pH du milieu est un paramètre qui agit fortement sur la capacité de fixation des adsorbants minéraux. Cet effet important du pH rend particulièrement difficile la comparaison de la performance des adsorbants proposés dans la littérature, puisque les conditions de pH employées sont très variées. Quoi qu'il en soit, l'effet du pH sur l'élimination des métaux par la poudre de coquillages (aragonite naturelle) a été étudié particulièrement pour le zinc et le cadmium dans cette thèse.

L'influence du pH sur l'élimination des ions métalliques est présentée dans les figures IV.1 et IV.2. Ces études ont été réalisées pour une concentration initiale de 70 mg / L en ions

Cd (II) ou Zn (II) dans une gamme de pH variant entre 3 et 6. Cette gamme a été choisie sur la base d'essais préliminaires qui ont montré que pour des pH initiaux supérieurs à 6, les pH finaux des solutions sont trop élevés (pH > 8) ce qui peut engendrer la formation d'hydroxydes métalliques tels que Zn(OH)₂ et Cd(OH)₂. Un suivi du pH de la solution en fonction du temps d'une solution aqueuse contenant 1g/L d'aragonite a montré que le pH de la solution passe de 4 (pH initial de la solution) à approximativement 9 en moins de 10 minutes (Fig.IV.3).

Pour des pH faibles, les protons H⁺ sont présents en concentrations élevées dans la solution. Ces derniers réagissent avec les ions CO₃²⁻ pour former le HCO₃⁻ et la dissolution de CaCO₃ se produit spontanément selon le principe de Le Chatelier. Donc, à pH faible (< 3), la dissolution de CaCO₃ (eq. 1) est favorisée par la présence d'un excès de protons H⁺ dans la solution.

Le pH de l'eau en présence de l'aragonite (CaCO₃) croît avec la dissolution de ce dernier en Ca²⁺ et CO₃²⁻ selon les réactions suivantes :

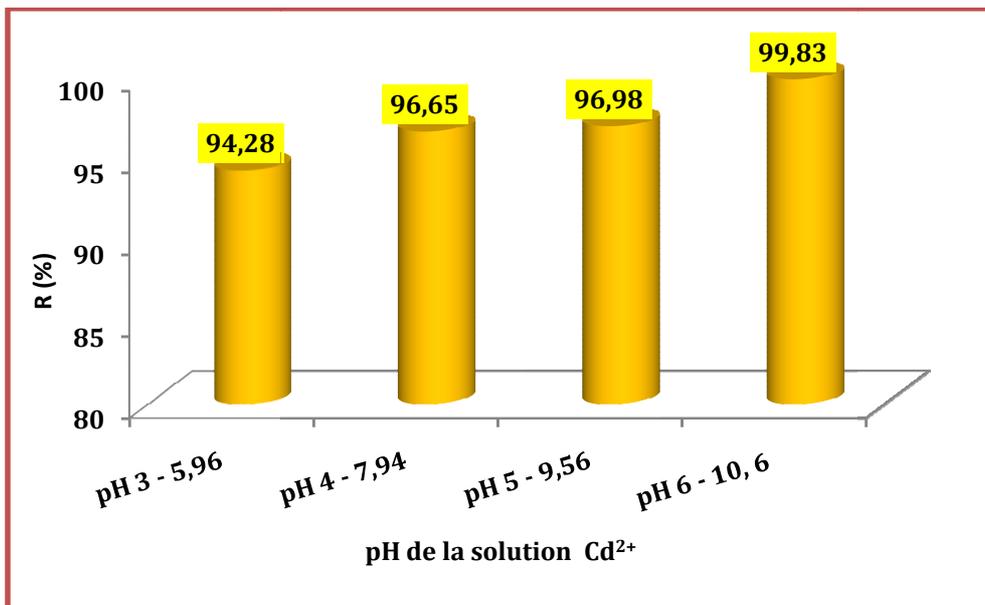
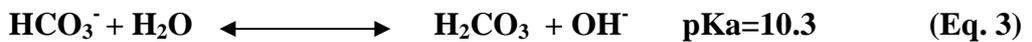
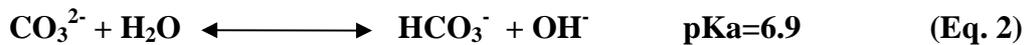


Fig. IV.1 : Evolution du taux d'adsorption des ions Cd²⁺ par l'aragonite naturelle en fonction du pH de la solution à 25 °C, [Cd²⁺] = 70 mg/L et une durée de contact de 2 heures

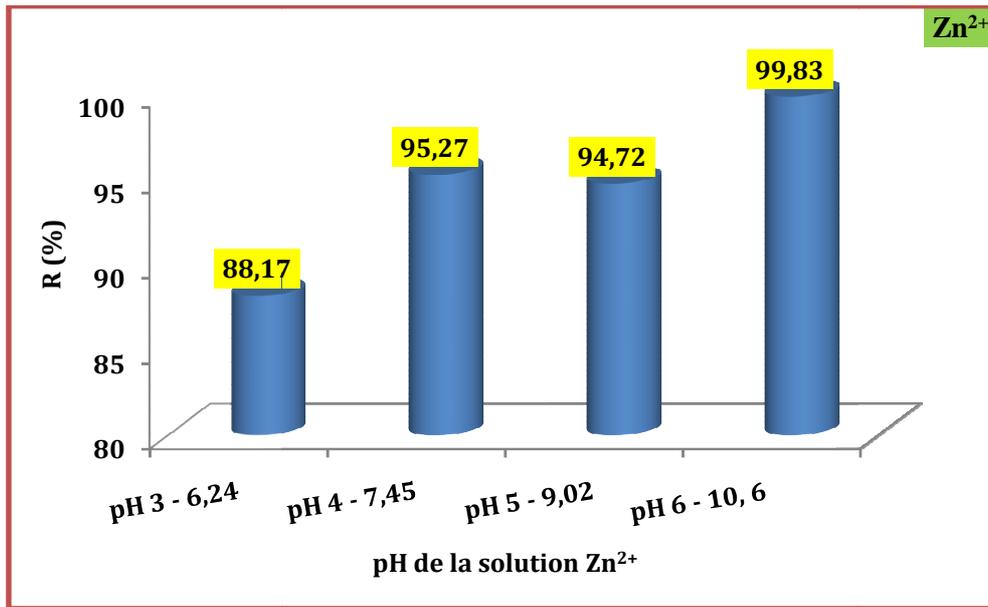


Fig. IV.2 : Evolution du taux d'adsorption des ions Zn^{2+} par l'aragonite naturelle en fonction du pH de la solution à 25 °C, $[Zn^{2+}] = 70 \text{ mg/L}$, $[NaCl] = 0.0025 \text{ mol/L}$ et une durée de contact de 2 heures

Sur les Figures (IV.1 et IV.2) sont représentés les rendements d'adsorption des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} par l'aragonite naturelle en fonction du pH initial de la solution. Les résultats obtenus indiquent que l'adsorption des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} par ce matériau et le pH final de la solution augmentent avec l'augmentation du pH initial. D'autre part, nous constatons que la présence des ions métalliques diminue le pH final de la solution. En effet, en partant d'une solution à pH 4, ce dernier augmente jusqu'à environ 9 en l'absence des ions métalliques (Fig. IV.3) alors qu'il n'est que de 7.94 et 7.45 en présence de Cd^{2+} et Zn^{2+} respectivement, en solution aqueuse.

A pH initial de 3 (Fig. IV.1 et IV.2), les rendements d'élimination des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} sont faibles ce que nous attribuons à une compétition entre les protons H^+ qui sont présents en excès dans la solution et les cations métalliques pour l'occupation des sites d'adsorption. Donc CO_3^{2-} réagit à la fois avec les protons H^+ pour donner HCO_3^- et H_2CO_3 et Zn^{2+} ou Cd^{2+} pour donner $ZnCO_3$ ou $CdCO_3$. Ces résultats rejoignent ceux de Lee et al. [85] qui ont étudié l'influence du pH final sur l'adsorption du zinc par le carbonate de calcium issu de la carapace de crabe. Ils ont montré que pour de faibles pH, $CaCO_3$ se dissout en Ca^{2+} et CO_3^{2-} . Ce dernier, se combine au proton H^+ pour former HCO_3^- et H_2CO_3 et par conséquent, les cations Zn^{2+} ne peuvent pas réagir avec CO_3^{2-} pour former $ZnCO_3$.

A pH initial de 4, le pH final augmente jusqu'à 7.94 en présence d'aragonite et de cadmium et jusqu'à 7.45 en présence d'aragonite et de zinc. D'après les diagrammes de spéciation de ces métaux, ces pH n'entraînent pas la formation et la précipitation des hydroxydes métalliques $Zn(OH)_2$ ou $Cd(OH)_2$.

Pour des pH initiaux supérieurs à 5, les pH finaux sont très supérieurs aux pH de précipitation des hydroxydes métalliques. Par conséquent, le pH optimal choisi pour réaliser la suite de cette étude est 4.

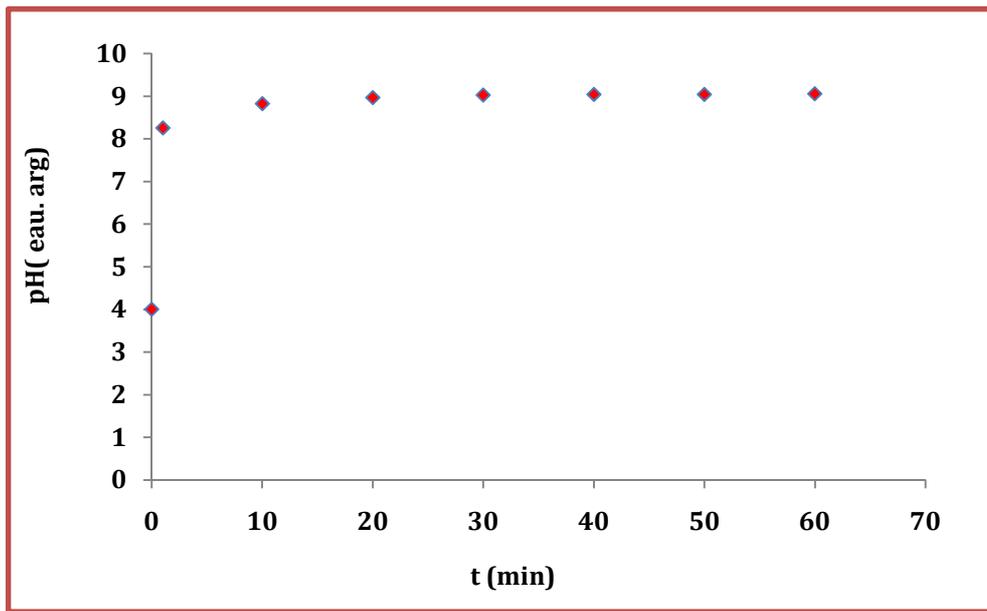


Fig. IV.3 : Variation du pH de la suspension aragonite - eau en fonction du temps

IV.4.3 Quantités de Ca^{2+} libérées dans la solution par l'aragonite en présence et en l'absence de cations métalliques

Comme le montre la figure IV. 4, nous avons mesuré la concentration en Ca^{2+} libéré par l'aragonite dans l'eau pure et dans les solutions de zinc et de cadmium à raison de 30 et 90 mg de métal par litre de solution. Les résultats obtenus montrent que la concentration en Ca^{2+} augmente pendant les 40 premières minutes en présence de solutions à 30 mg/L et durant les 60 min de contact en présence de solutions à 90 mg/L avant de se stabiliser pendant tout le reste de la durée des essais. Les concentrations les plus faibles en Ca^{2+} libéré en solution sont obtenues avec l'eau pure.

Concernant l'influence de la concentration en cation métallique sur la concentration en Ca^{2+} libéré, celle-ci est remarquable lorsque la concentration des solutions métalliques traitées

est importante. En effet, à partir de solutions à 30 mg/L en zinc et en cadmium (faible concentration), les quantités maximales de Ca^{2+} libérés en solution sont pratiquement identiques (0.56 mg/L) alors que pour des concentrations en métaux de 90 mg/L, la concentration en Ca^{2+} libéré est plus importante en présence de cadmium.

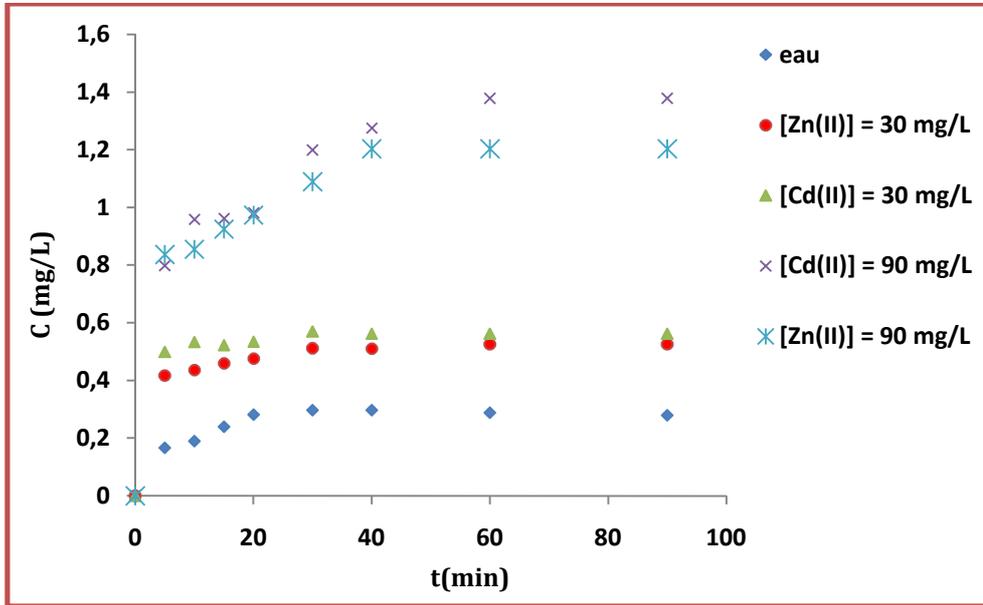


Fig. IV.4 : Concentration en Ca^{2+} libéré en solution à $pH=4$ et $T=25\text{ }^{\circ}C$.

Tableau IV.1: Quantité de Zn^{2+} ou Cd^{2+} échangée avec les ions Ca^{2+} .

	$[Ca^{2+}_{libérés}]$ dans 1L de solution	$[Cations]$ éliminés à partir d'un L de solution	$([Ca^{2+}_{libérés}] / [Cations])$ (%)
Zn^{2+} à 30 mg/L	$7,8 \cdot 10^{18}$	$2,51 \cdot 10^{20}$	3.10
Zn^{2+} à 90 mg/L	$0,18 \cdot 10^{20}$	$7,32 \cdot 10^{20}$	2.46
Cd^{2+} à 30 mg/L	$8,4 \cdot 10^{18}$	$1,46 \cdot 10^{20}$	5.75
Cd^{2+} à 90 mg/L	$0,2 \cdot 10^{20}$	$4,62 \cdot 10^{20}$	4.33

Afin de vérifier si l'élimination des métaux est le résultat d'un simple échange cationique, nous avons comparé le nombre de cations Ca^{2+} libérés par l'adsorbant aux nombres de cations de Cd^{2+} et Zn^{2+} éliminés de la solution traitée. Dans le tableau (IV.1) nous avons rassemblé les résultats obtenus ainsi que le rapport entre le nombre de cations de calcium libérés et le nombre de cations métalliques éliminés. D'après nos résultats, on peut dire que l'élimination par l'aragonite naturelle de nos métaux en solution ne se fait pas totalement par échange cationique. Seule une fraction des cations métalliques fixés sur notre

biomatériau est attribuable à ce phénomène. D'autre part, la fraction de cadmium éliminé par échange cationique est plus importante comparée à celle du zinc, ce qui peut être attribué aux similitudes entre les rayons des cations du cadmium et du calcium. Ce résultat est en accord avec celui de McBride [72]. Cet auteur rapporte que le cadmium dont le rayon ionique est proche de celui du calcium est plus facilement chimisorbé que le manganèse dont le rayon ionique (0.08 nm) est très inférieur à celui du calcium.

IV.4.4 Influence de la suspension

L'effet de la concentration de la suspension sur l'adsorption du zinc et du cadmium en solution aqueuse a été étudié en faisant varier la quantité d'aragonite entre 0.5 g/L et 4 g/L et en utilisant le même dispositif expérimental et les mêmes conditions opératoires que précédemment.

L'évolution du taux d'adsorption des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} en fonction de la concentration en suspension est représentée sur les Figures IV.5 et IV.6 respectivement.

Les résultats obtenus montrent que le taux d'adsorption enregistré au bout de deux heures, passe de 96 à 98 % pour les ions Cd^{2+} quand la concentration en aragonite naturelle est augmentée de 0.5 à 1 g/L et de 88 % à 98 % pour les ions Zn^{2+} quand la concentration en aragonite naturelle est augmentée de 0.5 à 3 g/L. L'augmentation de la quantité adsorbée est attribuée à une augmentation du nombre de sites actifs engendrée par une augmentation de la quantité d'adsorbant. Au-delà de 1 g/L en présence de Cd^{2+} et 3 g/L en présence de Zn^{2+} , les quantités d'ions adsorbés restent pratiquement constantes.

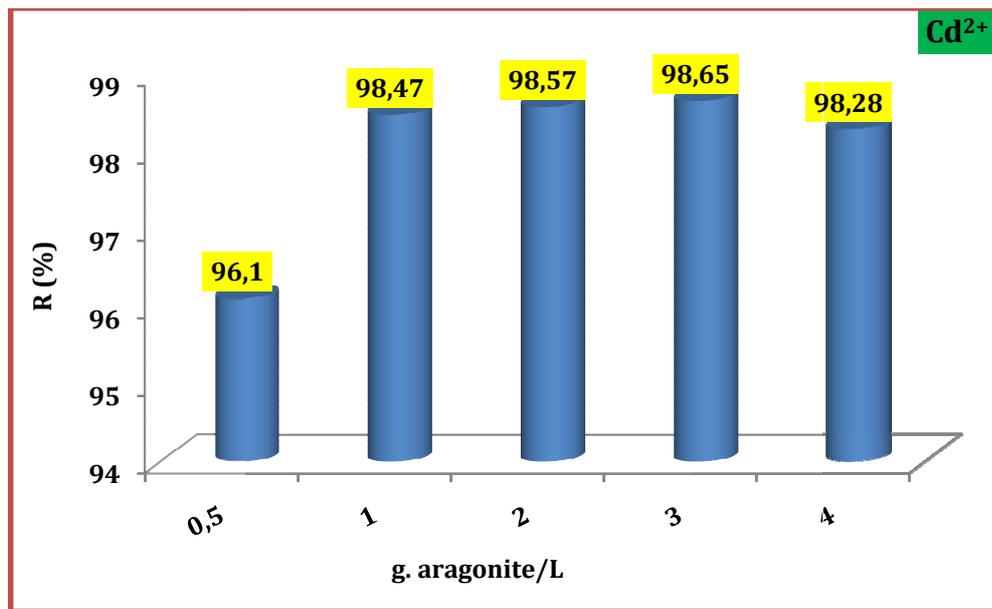


Fig. IV.5 : Influence de la concentration de la suspension sur l'élimination du cadmium par l'aragonite naturelle à pH= 4, T= 25 °C, [Cd²⁺] = 70 mg/L et une durée de contact de 2 heures

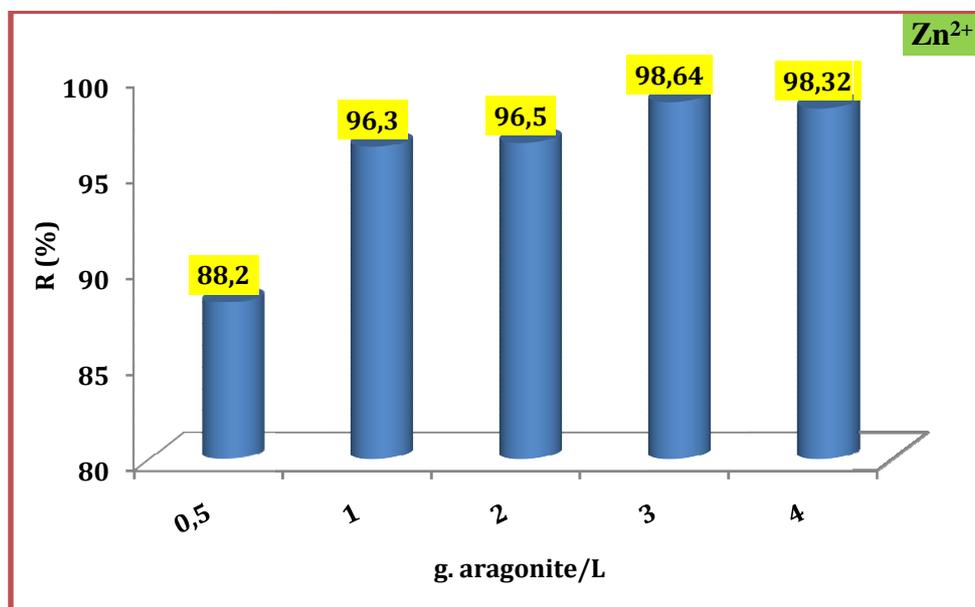


Fig. IV.6 : Influence de la concentration de la suspension sur le taux d'adsorption du zinc sur l'aragonite naturelle, pH= 4, T= 25 °C, [Zn²⁺] = 70 mg/L, [NaCl]= 0.0025 mol/L et une durée de contact de 2 heures

IV.4.5 Influence de la force ionique sur le rendement de l'adsorption des ions Cd^{2+} et Zn^{2+}

Lors des expériences préliminaires concernant l'adsorption du zinc sur l'aragonite il a été constaté une désorption de ce métal lorsque le temps de contact adsorbant adsorbé augmente. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de la présence de sels tels que le NaCl et le MgCl_2 sur l'élimination des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} .

Les résultats des essais réalisés en présence de solutions à 70 mg/L en ions Cd^{2+} ou Zn^{2+} , une concentration en aragonite naturelle de 1g/L, à 25 °C et en faisant varier les concentrations en NaCl et MgCl_2 sont présentés dans les tableaux IV.2 et IV.3. Les résultats montrent que l'influence des deux sels est comparable et que leur présence en solution réduit le taux d'adsorption du cadmium (tableau IV.2). Le rendement passe d'environ 96 % à 93 % lorsque la concentration en sel passe de 0 à 0.0075 mol/L. Ce résultat peut être attribuable à la formation de complexes de chlorure d'une part, et à la compétition pouvant exister entre les ions provenant des sels utilisés et le cadmium pour l'occupation des sites d'adsorption d'autre part [102].

En ce qui concerne l'adsorption de Zn^{2+} par l'aragonite, nous avons constaté que la présence de l'un ou l'autre de ces deux sels à faible concentration permet une meilleure fixation des cations métalliques. En quantités importantes, une baisse du rendement d'élimination du zinc est observée (tableau IV. 3).

Tableau IV.2: Taux d'élimination des ions Cd^{2+} en fonction de la concentration (mol/L) en NaCl et MgCl_2 .

[NaCl]	R (%)	[MgCl ₂]	R (%)
0	96.6	0	96.6
0.0025	94.5	0.0025	94.2
0.005	93.4	0.005	94.1
0.0075	93.4	0.0075	92.7

Tableau IV.3: Taux d'élimination du Zn^{2+} en fonction de la concentration (mol/L) en NaCl et/ou $MgCl_2$.

[NaCl]	R (%)	[$MgCl_2$]	R (%)
0	-	0	-
0.0025	96.7	0.0025	96.8
0.005	96.6	0.005	96.3
0.0075	96.3	0.0075	93.8

IV.4.6 Influence du temps de contact adsorbant-adsorbé

L'étude de l'effet du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé est réalisée pour différentes températures et concentrations en soluté en maintenant le pH des solutions à 4 pour une masse d'aragonite naturelle égale à 1 g/L de solution.

Pour cette étude, nous avons suivi la concentration résiduelle en ions Cd^{2+} et Zn^{2+} des solutions traitées en fonction du temps de contact. Les résultats obtenus à 25 °C (Fig. V.7 et V.8) révèlent que les quantités de Cd^{2+} et Zn^{2+} fixées sur l'aragonite naturelle augmentent rapidement pendant les 30 premières minutes (période 1) puis elles tendent à se stabiliser (Période 2). La grande variation de la quantité adsorbée durant la période 1 est due à la présence d'un grand nombre de sites vacants sur la surface de l'aragonite naturelle utilisée. La période 2, quant à elle, est caractérisée par une très faible variation de la quantité adsorbée due au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la période 1 deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre le soluté adsorbé et le soluté en solution. Les figures V.7 et V.8 relatives aux systèmes Zn^{2+} - aragonite et Cd^{2+} - Aragonite montrent que l'équilibre est atteint au bout de 10 min de contact adsorbé-adsorbant pour de faibles concentrations (≤ 30 mg/L) et 30 min pour des concentrations élevées (> 30 mg/L) quel que soit le système.

Compte tenu de ces résultats, nous avons fixé la durée de nos expériences à 60 minutes pour nous assurer qu'il n'y a pas de désorption des ions métalliques adsorbés pour des durées de contact importantes.

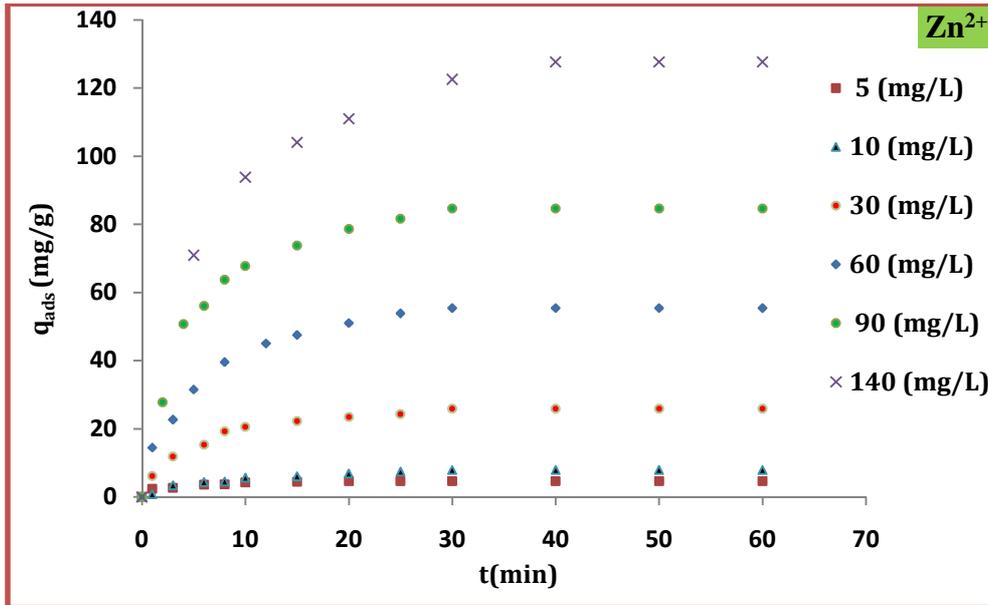


Fig. IV.7 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour différentes concentrations en Zn^{2+} à $pH= 4$, $[NaCl]=0.0025 \text{ mol/L}$ et $T= 25^{\circ}C$.

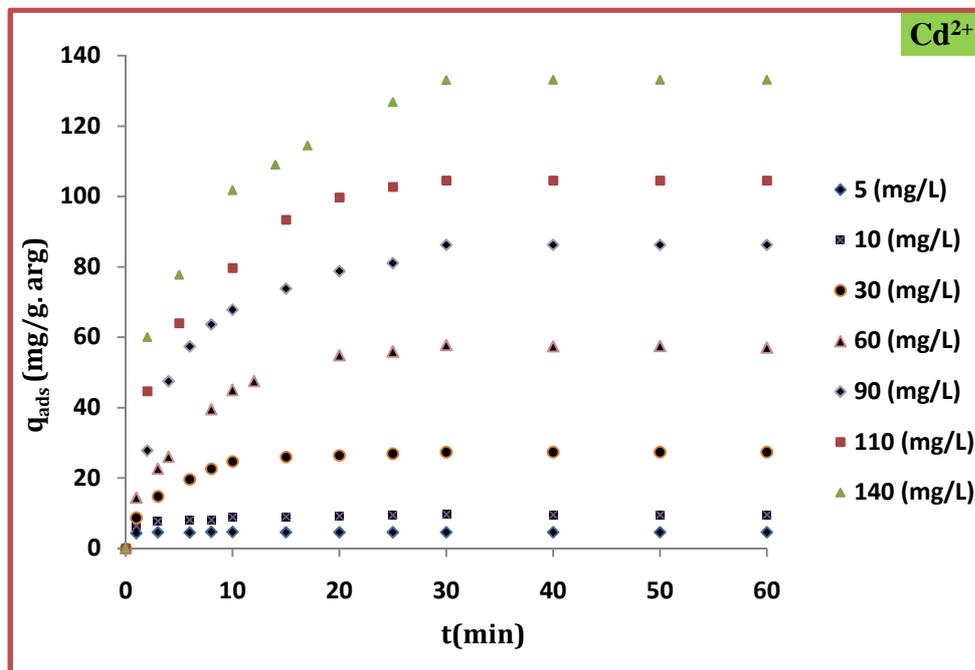


Fig. IV.8 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact pour différentes concentrations en Cd^{2+} à $pH 4$ et $T= 25^{\circ}C$.

IV.4.7 Influence de la concentration initiale en adsorbat

Selon la procédure expérimentale décrite précédemment, des solutions aqueuses en ions métalliques Cd^{2+} et Zn^{2+} de concentrations comprises entre 5 et 140 mg/L ont été préparées.

Les résultats présentés dans le tableau IV.4 ainsi que les figures IV.9 et IV.10, indiquent que l'augmentation de la concentration initiale en ions métalliques conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée. Cette augmentation de la quantité adsorbée lorsque C_0 augmente, peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en Cd^{2+} ou Zn^{2+} entre la solution et la surface de l'adsorbant. Le transfert du soluté se fait d'autant mieux que la concentration de solution en cations métalliques est élevée.

Tableau IV.4: quantités maximale de Cd^{2+} et Zn^{2+} adsorbées en fonction de la concentration initiale de la solution à 25 °C et 1heure de contacte adsorbat-adsorbant.

C_0 (mg/L)	5	10	30	60	90	140
q_e (mg /g) Zn^{2+}	4.690	8.180	28.940	57.880	84.440	132.120
q_e (mg /g) Cd^{2+}	4.620	9.850	27.320	57.270	86.200	133.040

IV.4.8 Influence de la température sur la quantité adsorbée

Le tableau IV.5 donne les résultats concernant l'adsorption des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} à différentes températures (25, 30, 40 et 50 °C) et pour différentes concentrations initiales en ions Cd^{2+} et Zn^{2+} (5, 10, 30, 60, 90, 110 et 140 mg/L). Nous constatons que quel que soit le métal, les quantités adsorbées augmentent linéairement avec l'augmentation de la concentration initiale en Cd^{2+} et Zn^{2+} et que la quantité adsorbée sur l'aragonite naturelle au bout de 60 minutes d'expérience est indépendante du paramètre température (Fig. IV.9 et IV.10). Ce résultat est très intéressant car l'élimination des métaux lourds étudiés peut être réalisée à température ambiante.

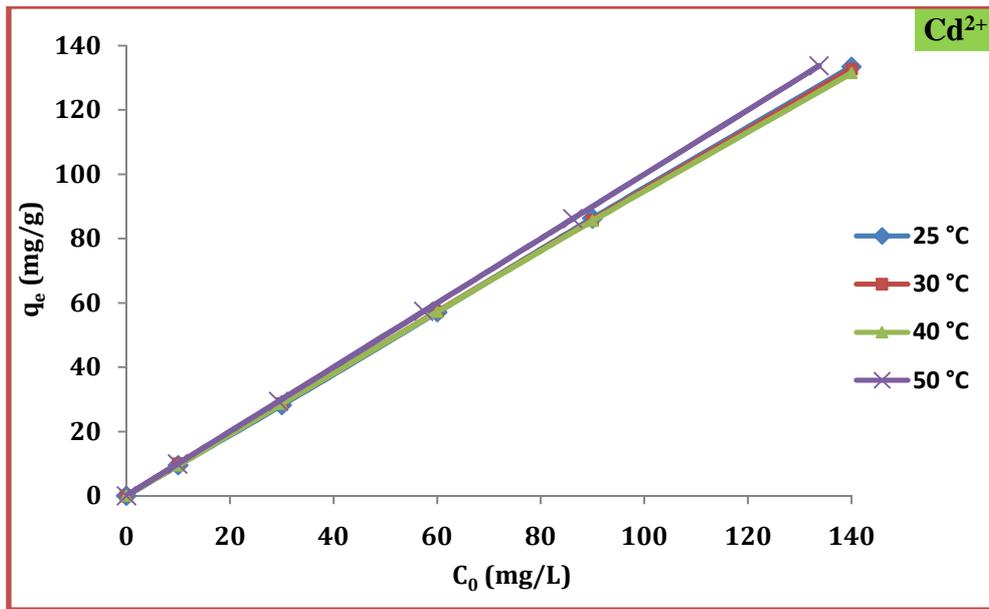


Fig. IV.9 : Evolution de la quantité de Cd²⁺ adsorbée en fonction de la concentration initiale pour différentes températures à pH = 4 et t = 60 min

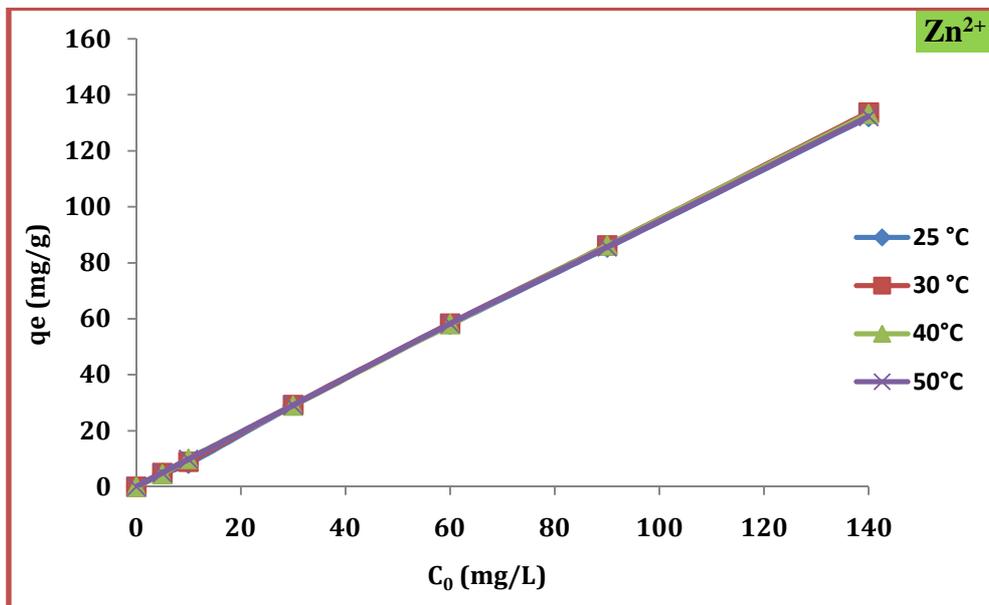


Fig. IV.10 : Evolution de la quantité en ions Zn²⁺ adsorbée en fonction de la concentration initiale pour différentes températures à pH = 4, [NaCl] = 0.0025 et t = 60 min

Tableau IV.5: Quantités de Cd^{2+} et Zn^{2+} adsorbées par l'aragonite naturelle à l'équilibre en fonction de la concentration initiale et de la température.

Température (°C)	C_0 (mg/L)	$q_e : Cd^{2+}$ (mg/g)	$q_e : Zn^{2+}$ (mg/g)
25	5	4.62	4.69
	10	9.58	8.16
	30	27.32	28.94
	60	57.27	57.88
	90	86.20	84.44
	140	133.04	132.12
30	5	4.19	4.8
	10	9.87	8.30
	30	29.63	29.19
	60	57.24	58.30
	90	85.79	86.23
	140	132.74	133.61
40	5	4.41	4.43
	10	9.44	9.83
	30	28.58	28.92
	60	57.17	57.98
	90	83.47	86.19
	140	131.45	133.24
50	5	4.90	4.92
	10	9.88	9.78
	30	29.39	29.08
	60	58.39	58.25
	90	86.18	85.66
	140	133.74	132.24

IV.4.9 Etude de la compétition des cations métalliques pour leur fixation sur l'aragonite naturelle

Les mécanismes et les fonctions responsables de la rétention des cations métalliques sont difficiles à définir et à mettre en évidence d'autant plus que la rétention n'est pas influencée uniquement par les phénomènes d'adsorption mais également par la formation de complexes, la précipitation, la formation de sels,...

A notre connaissance, bien que de nombreux travaux aient été publiés sur la sorption des métaux, très peu d'études ont été effectuées sur des systèmes ternaires métal-métal-solide.

Les divers travaux relevés dans la littérature [97, 112, 113] montrent qu'il est important d'étudier et d'expliquer la rétention des polluants (cations métalliques) dans les sols. De plus, la présence de ces polluants ensemble dans la même solution peut influencer leur fixation sur les minéraux solides. C'est pourquoi, nous avons étudié l'influence de la présence de cations métalliques autres que ceux que nous avons choisis pour cette étude (Fe^{2+} , Pb^{2+} et Cu^{2+}) ainsi que la présence des cations Cd^{2+} et Zn^{2+} ensemble dans la même solution sur leur adsorption par l'aragonite.

Dans cette présente étude, nous avons étudié l'adsorption des binaires (Zn^{2+} - Cd^{2+}), (Zn^{2+} - Pb^{2+}), (Cd^{2+} - Pb^{2+}), (Zn^{2+} - Cu^{2+}) et (Cd^{2+} - Cu^{2+}).

a) Etude du couple $\text{Zn}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$

L'efficacité d'élimination par adsorption du Zn^{2+} en l'absence d'autres cations métalliques et à partir d'une solution à 90 mg/L est de 84 %. Par contre, cette efficacité décroît jusqu'à 47.38 % en présence de cette même solution contenant du cadmium à raison de 90 mg/L (Fig. IV.11 et IV.12). La même observation peut être faite pour l'influence de l'élimination du cadmium en absence et en présence des cations de zinc. En effet, le rendement de l'adsorption est de 88.3 % lorsque le cadmium est seul en solution avec une concentration de 90 mg/L, par contre, ce rendement baisse considérablement (27.38 %) lorsque cette solution contient également du zinc à raison de 90 mg/L. Les taux d'adsorption des deux métaux lorsqu'ils se trouvent dans la même solution à égales concentrations sont

présentés sur la figure IV.13. Celle-ci met en évidence l'existence d'une compétition entre les ions Zn^{2+} et les ions Cd^{2+} pour l'occupation des sites superficiels de l'aragonite. Une meilleure affinité de l'aragonite pour le zinc est observée.

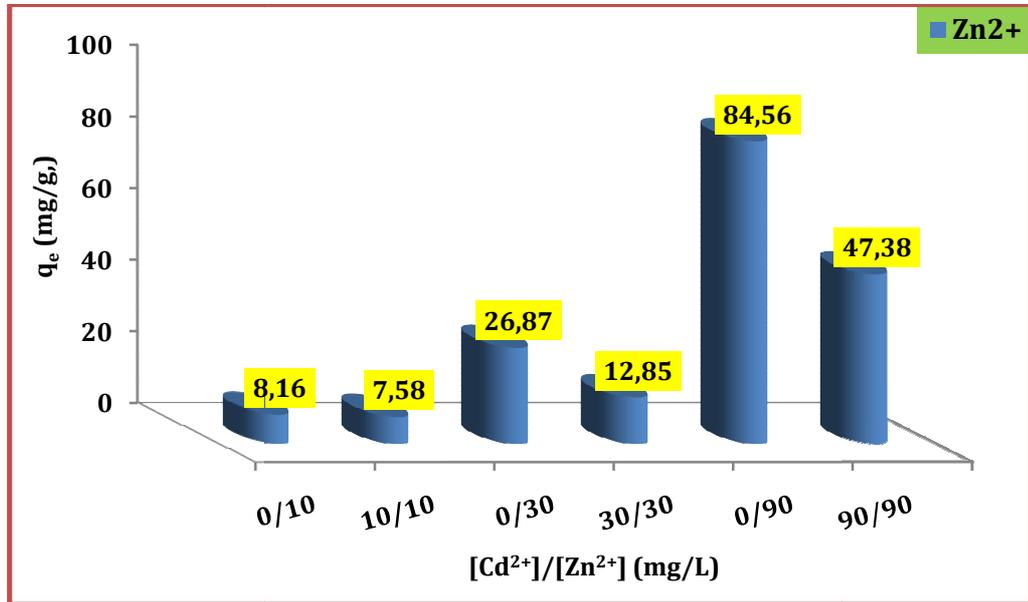


Fig. IV.11 Effet de la présence d'ions Cd^{2+} sur l'adsorption du zinc par l'aragonite naturelle. $pH = 4$, $T = 25^{\circ}C$, et $t = 60$ min

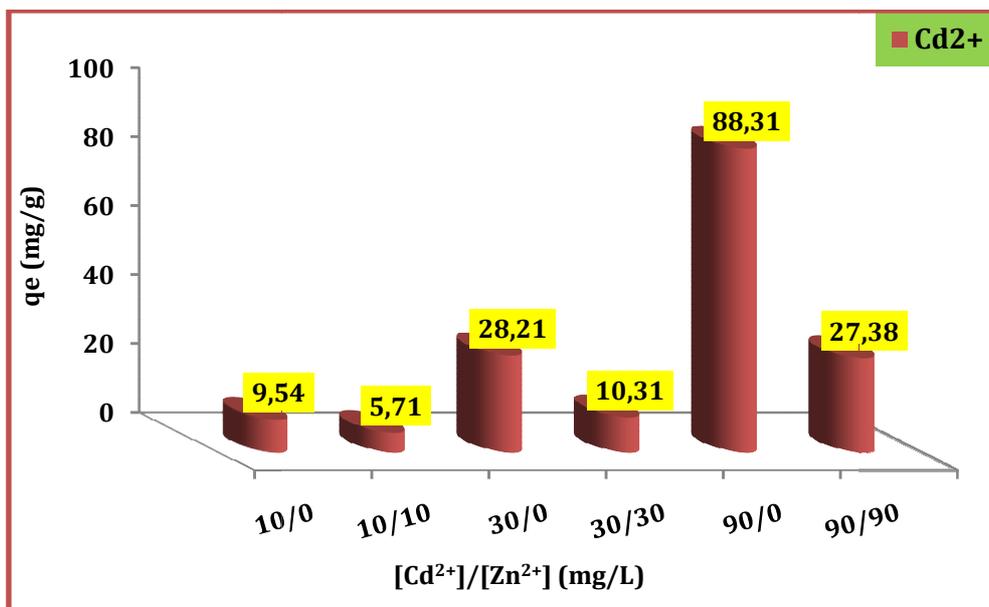


Fig. IV.12 Effet de la présence d'ions Zn^{2+} sur l'adsorption du cadmium par l'aragonite naturelle. $pH = 4$, $T = 25^{\circ}C$, et $t = 60$ min

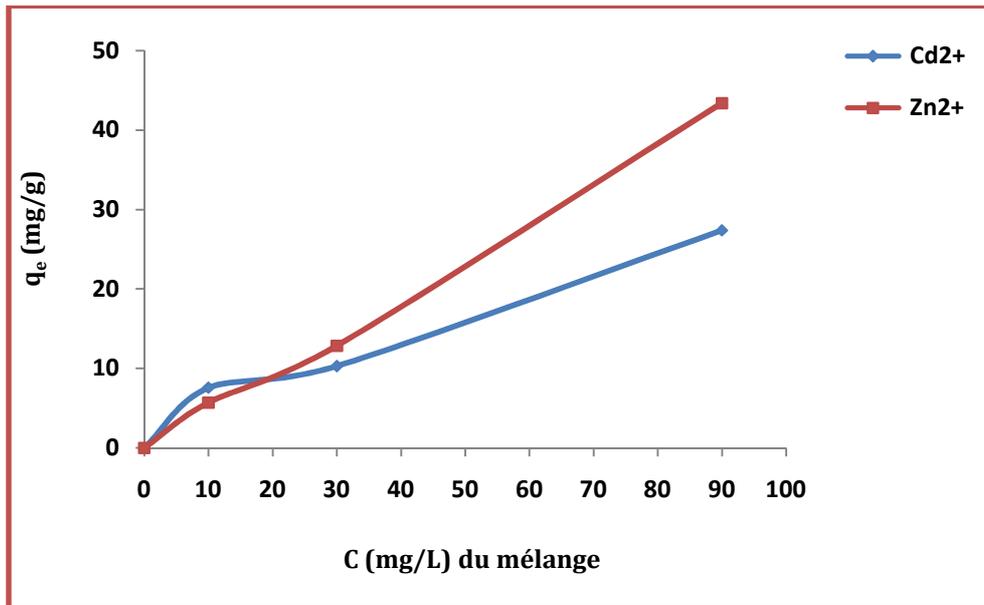


Fig. IV.13 : Effet de la présence des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} à égales concentrations sur l'adsorption de chacun d'eux par l'aragonite à $pH = 4$, $T = 25^{\circ}C$ et $t = 60$ min.

b) Effet de la présence d'autres métaux (Pb^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{2+}) sur l'élimination des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} par l'aragonite naturelle.

L'influence de la présence d'autres ions métalliques (Cu^{2+} , Pb^{2+} et Fe^{2+}) sur l'adsorption de Zn^{2+} et Cd^{2+} par l'aragonite a été également étudiée. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures IV.14 et IV.15 donnant les quantités de Cd^{2+} et Zn^{2+} adsorbées respectivement, par l'aragonite naturelle en présence d'un autre cation métallique présent dans la solution à raison de 30 mg/L, à pH 4 et à 25 °C. La présence des ions Cu^{2+} , Pb^{2+} et Fe^{2+} dans le milieu réactionnel diminue les quantités de Zn^{2+} et Cd^{2+} adsorbées par l'aragonite. Nous remarquons également que parmi tous les cations étudiés c'est le zinc qui influe de manière importante sur l'adsorption du Cd^{2+} (Fig. IV.14) et le cuivre sur l'adsorption du zinc (Fig. IV.15).

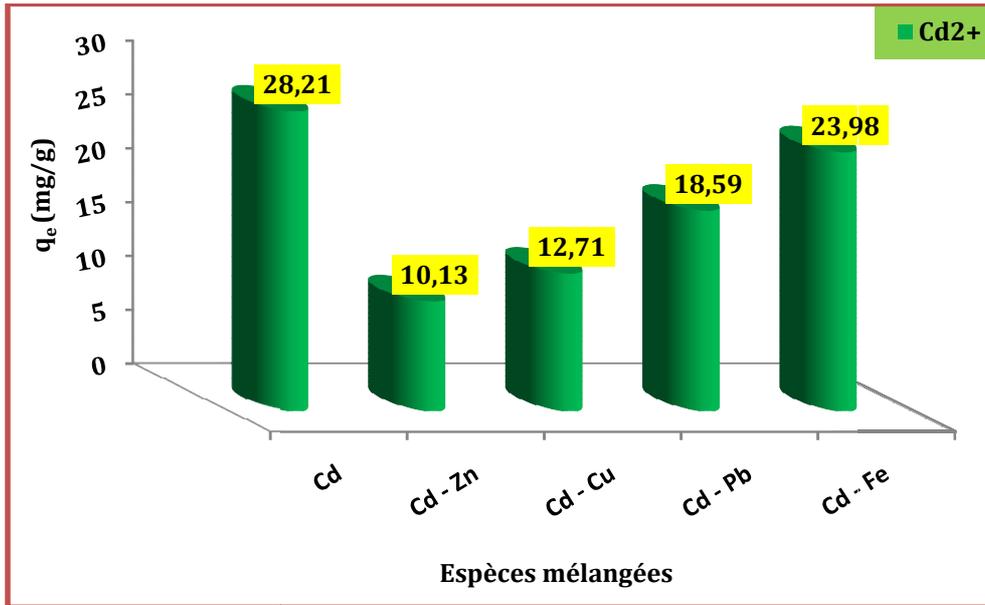


Fig. IV.14 : Effet de la présence des ions Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{2+} sur l'adsorption des ions Cd^{2+} par l'aragonite naturelle à $pH = 4$, $T = 25^{\circ}C$ et $t = 60 \text{ min}$

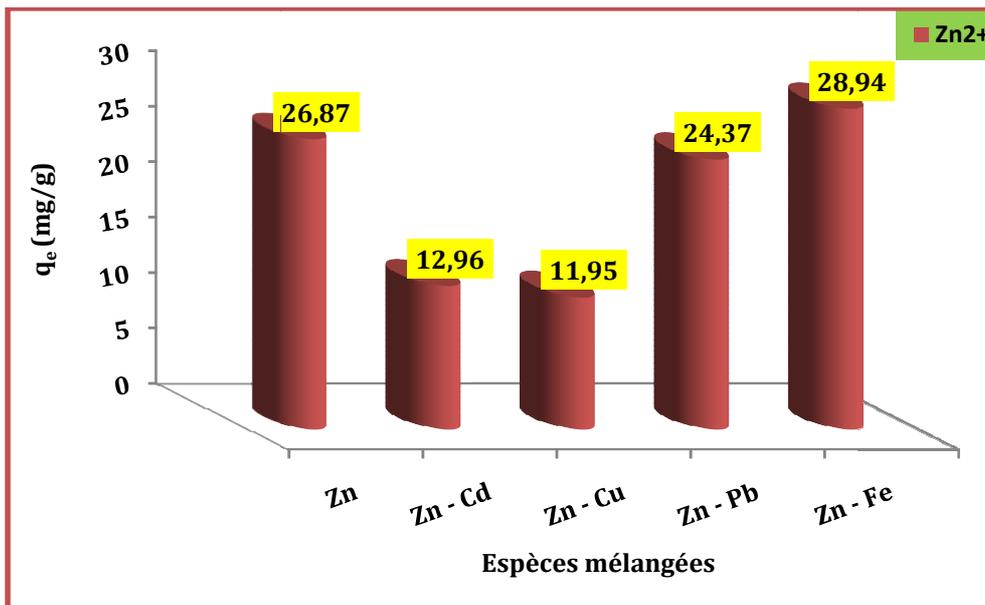


Fig. IV.15 : Effet de la présence des ions Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{2+} sur l'adsorption des ions Zn^{2+} par l'aragonite naturelle à $pH = 4$, $T = 25^{\circ}C$ et $t = 60 \text{ min}$

A $pH = 4$ et pour une concentration initiale de 30 mg/L pour chaque métal pris séparément, environ 90% du Zn , de Cu , et de Cd ont été retenus par 1 g/L d'aragonite (tableau IV.7). Les résultats montrent une rétention maximale moyenne de 28 (mg/g) pour chaque métal lorsqu'ils sont présents seuls en solution. Concernant les cations Pb^{2+} et Fe^{2+} , leur taux d'élimination est de plus de 97% qu'ils soient seuls ou en présence de Cd^{2+} ou Zn^{2+}

en solution. Lorsqu'il s'agit d'une solution mono-cationique, le pouvoir adsorbant sélectif est le suivant: $Pb^{2+} = Fe^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+}$. Par contre, pour des solutions comportant deux types de cations, la sélectivité suit l'ordre suivant : $Pb^{2+} = Fe^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$. Cet ordre semble être lié à l'ordre de variation des rayons de ces cations : Pb^{2+} (0,120 nm) > Cd^{2+} (0,097 nm) > Zn^{2+} (0,074 nm) > Cu^{2+} (0,072 nm). Ce résultat confirme la loi de Coulomb qui affirme que l'affinité d'échange augmente avec la valence de l'ion et à charge égale, le cation ayant le plus grand rayon non hydraté est préférentiellement adsorbé [40]. Plus le rayon non hydraté d'un cation est faible, plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eau plus puissamment. A valence égale ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe.

Tableau IV.7 : Influence de la présence des ions Cu^{2+} , Pb^{2+} et Fe^{2+} sur l'adsorption de Zn^{2+} et Cd^{2+} par l'aragonite naturelle à pH= 4, 25°C et $C_0 = 30$ mg/L pour chaque métal.

La solution de métal singulier	q_e (mg/g)	R (%)	pH(final)
Zn (II)	26,87	89,57	7,14
Cd (II)	28,21	94,23	7,45
Pb (II)	29,17	97,23	7,18
Cu (II)	25,41	84,70	8,20
Fe (II)	29,85	99,50	8,11
le mélange: Zn(II)-Cd(II)			
Zn(II)	12,96	43,20	7.55
Cd(II)	10,13	33,77	7.55
le mélange: Zn(II)-Cu(II)			
Zn(II)	11,95	39,83	7.69
Cu(II)	10,01	33,37	7.69
le mélange: Zn(II)-Pb(II)			
Zn(II)	24,37	81,23	8.01
Pb(II)	29,91	99,7	8.01
le mélange: Zn(II)-Fe(II)			
Zn(II)	28,41	94,7	8.26
Fe(II)	29,94	99,8	8.26
le mélange: Cd(II)-Cu(II)			
Cd(II)	12,71	42,37	7.56
Cu(II)	10,05	33,50	7.56
le mélange: Cd(II)-Pb(II)			
Cd(II)	18,59	61,97	8.24
Pb(II)	29,69	98,97	8.24
le mélange: Cd(II)-Fe(II)			
Cd(II)	23,98	79,93	8.12
Fe(II)	29,23	97,43	8.13

IV.4.10 Influence de la température de calcination de l'aragonite sur l'élimination des ions Cd²⁺

L'étude de l'effet de la température et de la durée de calcination de notre biosorbant naturel sur sa structure et sur l'élimination des ions Cd²⁺ en solution a également été étudiée. Les essais d'adsorption ont été réalisés à 25 °C, avec une concentration en adsorbat de 60 mg/L, à pH initial de 4 et en présence d'un gramme d'adsorbant par litre de solution traitée.

D'après les résultats regroupés dans le tableau IV.8, il est constaté que quelle que soit la durée de calcination de l'aragonite à 100 °C, il n'y a aucune modification dans la structure de ce biomatériau. Néanmoins, l'augmentation de la durée de calcination à cette même température engendre une diminution du rendement d'élimination par adsorption des ions cadmium. L'utilisation d'une température de calcination de 200 °C et une faible durée de calcination (30 min) conduisent à un rendement d'élimination du cadmium de 98 %. Ce dernier diminue avec l'augmentation du temps et de la température de calcination.

En conclusion, il apparaît d'après cette étude que la calcite minérale est un bon adsorbant pour le cadmium et le zinc, ce qui est en accord avec les résultats relatifs à l'élimination de métaux lourds par ce biomatériau rapportés par d'autres auteurs [94,99]. Quant à l'aragonite calcinée, une température et une durée de calcination optimales permettent d'améliorer légèrement le rendement d'adsorption et donc d'obtenir des taux d'élimination de métaux lourds en solution très importants.

Tableau IV.8: Effet de la température et de la durée de calcination sur la structure et la capacité d'adsorption de la poudre de coquillages

Température de calcination (°C) Durée de calcination (mn)		Aragonite naturelle non calciné	100	200	300
		30	R(%)	95.08	93.01
pH _f	7.94		8.48	8.28	8.36
Aragonite (%)	100		100	98	-
Calcite (%)	0		0	2	-
60	R(%)		88.33	94.8	78.5
	pH _f		8.34	8.25	8.33
	Aragonite (%)		100	93	74
	Calcite (%)		0	7	26
120	R(%)		87.2	92.7	71.1
	pH _f		8.35	8.29	8.82
	Aragonite (%)		100	91	64
	Calcite (%)		0	9	36

IV.5 Cinétique d'adsorption et modélisation

La cinétique d'adsorption est l'un des paramètres indicateur de la performance épuratoire d'un adsorbant. Elle permet d'estimer la quantité de polluant adsorbée en fonction du temps. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles, tels que : le modèle de pseudo premier ordre (modèle de Lagergren), le modèle de pseudo second ordre ainsi que le modèle de diffusion intraparticulaire.

L'adsorption d'un soluté sur un solide en suspension dans une solution est un phénomène dont les cinétiques sont souvent complexes. En fait, la vitesse d'adsorption est fortement influencée par plusieurs paramètres liés à l'état du solide généralement ayant une surface réactive très hétérogène ainsi que les conditions physico-chimiques dans lesquelles se déroule le processus.

La cinétique peut être régie par une ou plusieurs étapes. La vitesse du processus d'adsorption est gouvernée par l'étape la plus lente. Pour interpréter les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'identifier l'étape qui gouverne tout le processus.

La cinétique d'adsorption des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} sur l'aragonite naturelle a été étudiée afin de déterminer l'étape limitante. Pour ce faire, les modèles de pseudo premier et second ordres ainsi que le modèle de diffusion intraparticulaire ont été testés.

IV.5.1 Cinétiques de pseudo-premier et second ordres

Les figures IV.16 à IV.17 ainsi que les tableaux IV.9 et IV.10 donnent les résultats obtenus en utilisant les modèles de pseudo-premier et second ordres à différentes températures et différentes concentrations initiales en ions Cd^{2+} et Zn^{2+} . D'après les résultats obtenus en utilisant ces deux modèles cinétiques, on constate que les constantes de vitesse k_1 et k_2 correspondantes respectivement au modèle de premier ordre et au modèle de second ordre varient en fonction de la concentration initiale en cations métalliques et de la température. D'autre part, les grandes valeurs des coefficients de corrélation (R^2) et les faibles valeurs de Δq_e correspondantes au modèle du premier ordre (tableau IV. 9 et IV.10) nous permettent de conclure que les cinétiques d'adsorption du cadmium et du zinc sont de premier ordre. Ce résultat rejoint celui de Mettler et al. [99] qui ont étudié la cinétique sorption des ions Fe(II) sur la calcite. D'après ces auteurs la sorption des cations Fe(II) a lieu sur les sites (CO_3^{2-}) de surface.

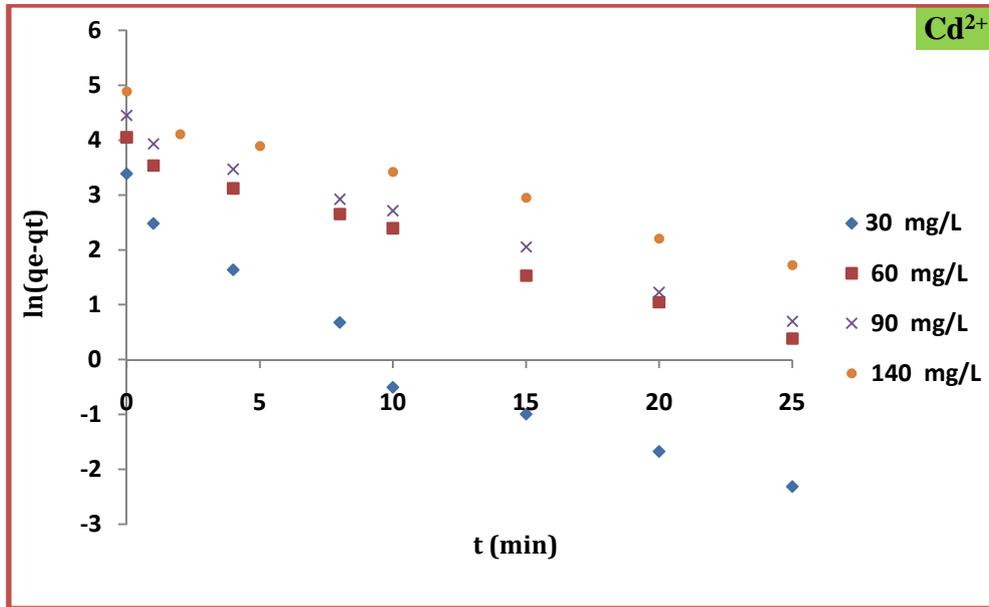


Fig. IV.16 : Cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales en Cd²⁺ à 30 °C.

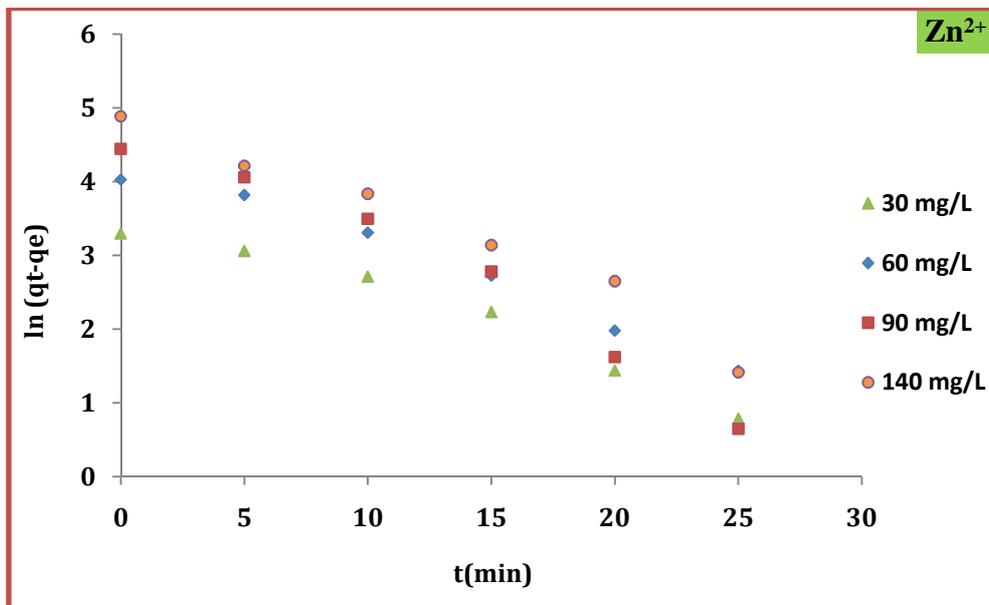


Fig. IV.17 : Cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre pour différentes concentrations initiales en Zn²⁺ à 30 °C.

Tableau IV.9 : Constantes de vitesse du premier ordre et second ordre obtenues à différentes concentrations et différentes températures pour le cadmium

Modèle Cinétique	C ₀ (mg/L)	10	30	60	90	140
	25 °C					
Premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.143	0.107	0.105	0.105	0.097
	R ²	90.4	94.800	96.6	95.5	96.40
	Δq_e	1.029	0.128	1.232	0.057	5.689
Second ordre	$k_2(\text{min}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{g})$	0.125	0.027	0.026	0.006	0.003
	R ²	0,95	0,76	0,93	0,95	0,78
	Δq_e	3.410	0.466	192.734	87.967	147.729
30 °C						
Premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.195	0.218	0.139	0.143	0.116
	R ²	94.7	93.4	98.8	95.8	97.50
	Δq_e	1.0894	0.721	4.3104	9.137	15.515
Second ordre	$k_2(\text{min}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{g})$	0.722	0.362	0.032	0.017	0.007
	R ²	0,79	0,86	0,85	0,85	0,84
	Δq_e	10.242	30.401	11.782	0.409	141.024
40 °C						
Premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.15	0.183	0.125	0.151	0.154
	R ²	96.10	97.60	99	99.50	98.20
	Δq_e	1.084	3.473	0.754	2.194	3.374
Second ordre	$k_2(\text{min}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{g})$	0.193	0.055	0.014	0.018	0.007
	R ²	0,89	0,71	0,89	0,83	0,85
	Δq_e	12.987	21.276	250	105.678	147.050
50 °C						
Premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.299	0.167	0.199	0.119	0.141
	R ²	93.60	95.90	92.20	96.50	96.70
	Δq_e	2.594	5.073	3.460	6.061	5.176
Second ordre	$k_2(\text{min}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{g})$	0.049	0.108	0.161	0.025	0.011
	R ²	0,85	0,83	0,63	0,68	0,94
	Δq_e	10.291	32.967	60.639	93.445	170.777

Tableau IV.10 : Constantes de vitesse du premier ordre et second ordre obtenues à différentes concentrations et différentes températures pour le zinc

Modèle Cinétique	C ₀ (mg/L)	10	30	60	90	140
		25 °C				
Premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.243	0.104	0.132	0.124	0.101
	R ²	0,97	0,96	0,99	0,98	0,98
	Δq_e	0.3116	5.0854	5.3013	18.6991	19.7282
Second ordre	k_2 ($\text{min}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{g}$)	0.61	0.021	0.019	0.011	0.005
	R ²	82.5	95.6	73.1	85.3	81.1
	Δq_e	24.609	507.887	46.049	97.056	140.106
30 °C						
Premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.082	0.102	0.108	0.154	0.129
	R ²	0,99	0,96	0,97	0,96	0,96
	Δq_e	0.7933	6.181	5.498	18.636	10.16
Second ordre	k_2 ($\text{min}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{g}$)	0.082	0.102	0.108	0.154	0.007
	R ²	0,99	0,96	0,97	0,96	0,84
	Δq_e	27.732	61.571	74.032	124.816	183.369
40 °C						
Premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.178	0.129	0.133	0.12	0.116
	R ²	0,97	0,95	0,99	0,96	0,99
	Δq_e	3.2754	4.6329	4.8171	13.5968	5.371
Second ordre	k_2 ($\text{min}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{g}$)	0.296	0.028	0.016	0.009	0.005
	R ²	0,070	0,71	0,83	0,68	0,83
	Δq_e	10.004	42.349	81.642	116.860	207.868
50 °C						
Premier ordre	$k_1(\text{min}^{-1})$	0.130	0.102	0.106	0.08	0.128
	R ²	0,99	0,96	0,98	0,98	0,99
	Δq_e	0.1593	6.7188	5.9325	10.316	4.3552
Second ordre	k_2 ($\text{min}^{-1} \text{mg}^{-1} \text{g}$)	0.101	0.041	0.019	0.004	0.007
	R ²	0.78	0.58	0.65	0.81	0.72
	Δq_e	12.692	32.646	124.471	137.701	181.047

IV.5.2 modèle cinétique de diffusion intraparticulaire

L'application du modèle de diffusion intraparticulaire en portant la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ a permis d'obtenir les figures IV.18 et IV.19 qui correspondent à Cd^{2+} et Zn^{2+} respectivement. Ces figures montrent que les courbes présentent deux segments de droite dans l'intervalle de temps considéré. Nous pensons que le premier segment passant par l'origine et dont la pente correspond à la constante de vitesse (k_d) est attribué à la diffusion intraparticulaire des cations métalliques. Srivastava [114] rapporte que si la représentation de la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ donne une droite passant par l'origine, la diffusion intraparticulaire est l'unique étape limitante du processus d'adsorption. Dans le cas contraire, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante et d'autres mécanismes peuvent intervenir et influencer sur le processus d'adsorption. Le deuxième segment de droite dont la pente est nulle traduit un équilibre puisque la quantité adsorbée reste constante.

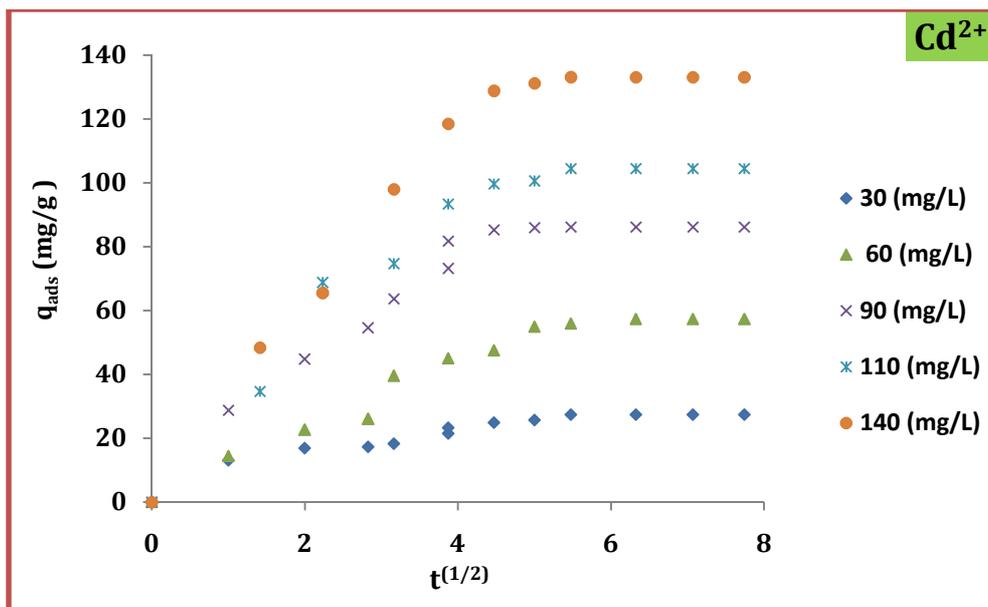


Fig. IV.18: Représentation de la quantité adsorbée en Cd^{2+} en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes concentrations initiales à 30 °C.

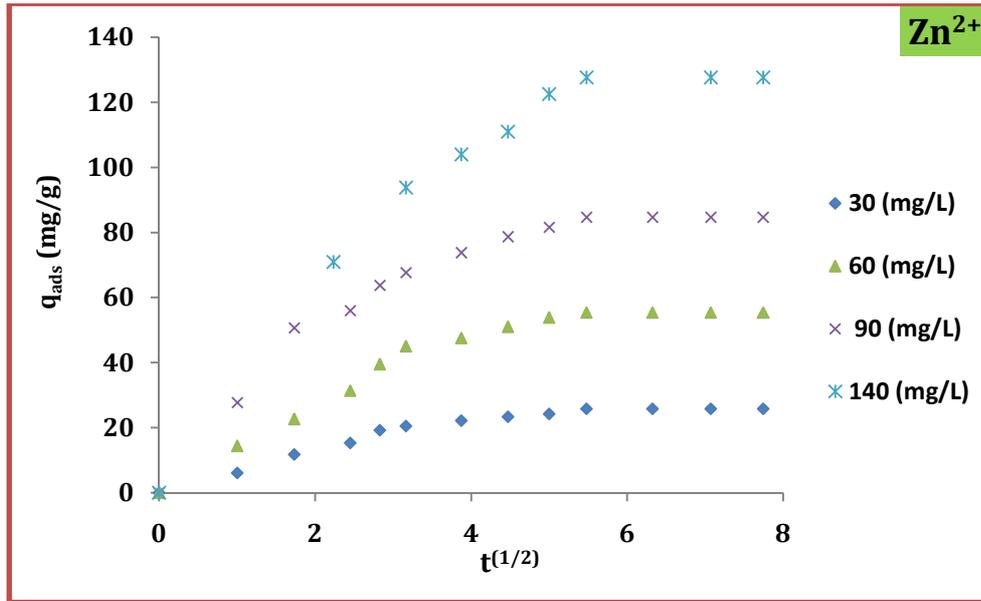


Fig. IV.19: Représentation de la quantité adsorbée en Cd^{2+} en fonction de $t^{(1/2)}$ pour différentes concentrations initiales à 30°C

Tableau IV.11 : Constantes de vitesse modèle de diffusion intraparticulaire obtenues à différentes concentrations et différentes températures pour le zinc et le cadmium

C_0 (mg/L)	Cd^{2+}				Zn^{2+}			
	30	60	90	140	30	60	90	140
25 °C								
k_d (mg min ^{1/2} /g)	6.394	10.74	18.48	29.14	5.006	11.038	15.59	24.19
R^2	1	0,96	0,98	0,99	0,94	0,96	0,91	0,96
30 °C								
k_d (mg min ^{1/2} /g)	12.24	19.32	26.87	52.73	5.133	10.86	17.78	28.87
R^2	0,93	0,98	0,97	1	0,97	0,98	0,98	0,99
40 °C								
k_d (mg min ^{1/2} /g)	6.049	13.41	25.35	27.16	5.75	11.78	16.83	24.23
R^2	0,95	0,98	0,97	0,96	0,97	0,98	0,99	0,95
50 °C								
k_d (mg min ^{1/2} /g)	11.21	18.01	34.71	47.05	5.631	11.125	16.90	27.189
R^2	0,99	0,99	1	0,99	0,96	0,95	0,98	0,99

IV.6 ISOTHERMES D'ADSORPTION

La représentation de la répartition à l'équilibre (60 minutes) des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} entre la phase liquide (C_e) et ceux retenus par la poudre de coquillages (q_e), conduit aux tracés des isothermes d'adsorption (Fig. IV.20 et IV.21).

Les isothermes d'adsorption à 25, 30, 40 et 50°C ont été déterminées à partir de solutions de concentrations initiales différentes à pH 4. Les courbes obtenues avec les ions Cd^{2+} et Zn^{2+} sont de types Langmuir (L3) selon la classification de Giles et al. [56]. L'allure de ces isothermes, indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site bien défini de l'adsorbant, que chaque site n'est susceptible de fixer qu'un seul ion de Cd^{2+} ou Zn^{2+} et que l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence d'espèces adsorbées sur les sites voisins.

En comparant les isothermes d'adsorption des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} sur l'aragonite (Fig. IV.20 et IV.21), on remarque que la quantité des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} adsorbés à l'équilibre sur l'aragonite augmente continuellement avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution en cations métalliques étudiés. L'absence d'un palier pour les deux cas à fortes concentrations est également observée.

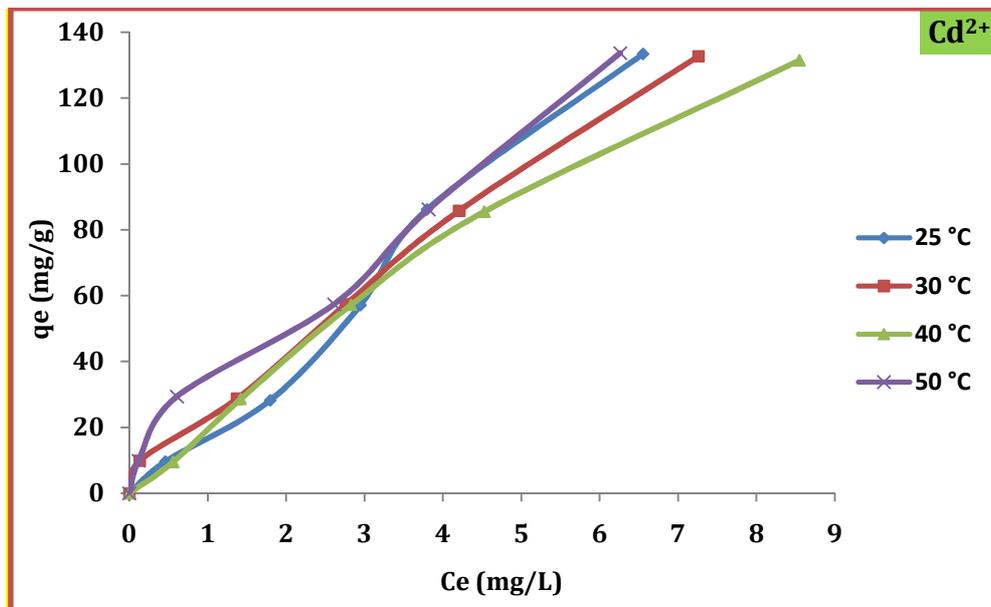


Fig. IV.20 : Isothermes d'adsorption des ions « Cd^{2+} » par l'aragonite naturelle à différentes températures

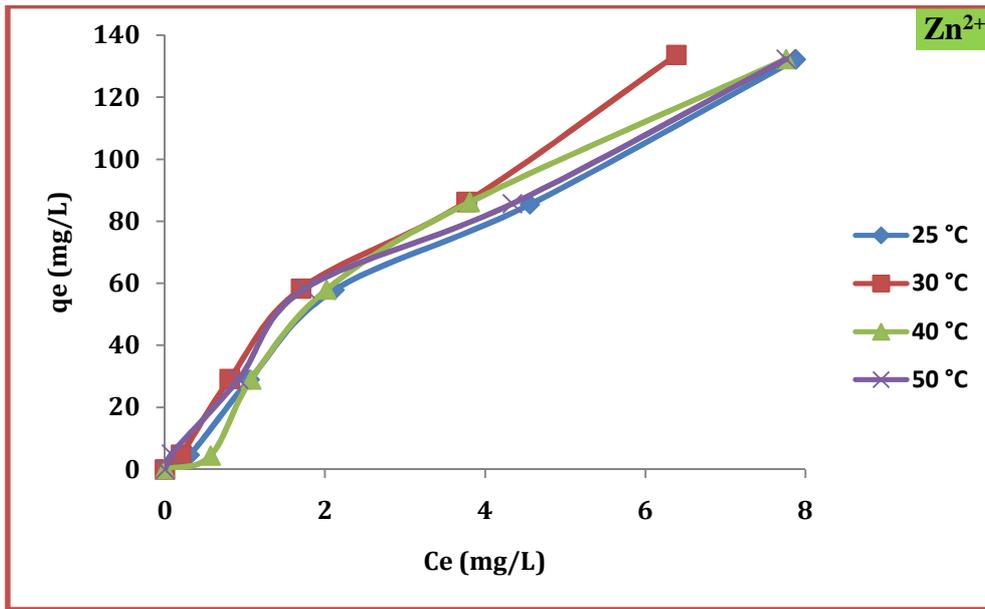


Fig. IV.21 : Isothermes d'adsorption des ions « Zn²⁺ » par l'aragonite naturelle à différentes températures.

Ce type d'isothermes peut être décrit par différents modèles. Quatre modèles, à savoir le modèle de Langmuir [57] et Freundlich [58] largement utilisés pour l'étude des processus d'adsorption ainsi que les modèles de Temkin [58] et Elovich [59] ont été testés dans le cas des systèmes **Cd²⁺- Aragonite** naturelle et **Zn²⁺- Aragonite** naturelle. Les résultats expérimentaux ont été traités au moyen des formes linéarisées des modèles cités et dont les expressions sont données ci-après :

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \dots\dots\dots \text{(Modèle de Langmuir)}$$

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots \text{(Modèle de Freundlich)}$$

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \dots\dots\dots \text{(Modèle de Temkin)}$$

$$\ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) = \ln (K_e q_m) - \frac{q_e}{q_m} \dots\dots\dots \text{(Modèle d'Elovich)}$$

IV.6.1 Modèle de Langmuir

L'application du modèle de Langmuir, exploité sous sa forme linéarisée c'est-à-dire en portant $(1/q_e)$ en fonction de $(1/C_e)$ a conduit aux figures (Fig. IV.22 et IV.23) pour différentes températures.

Les droites obtenues par régression linéaire ont permis de calculer les constantes du modèle (Tableau IV.12).

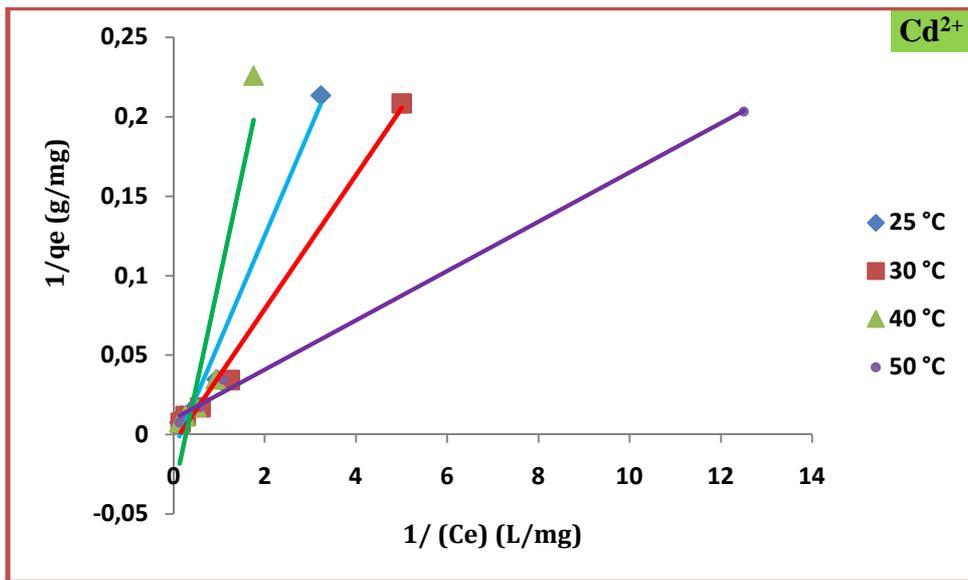


Fig. IV.22 : transformées de Langmuir pour différentes températures

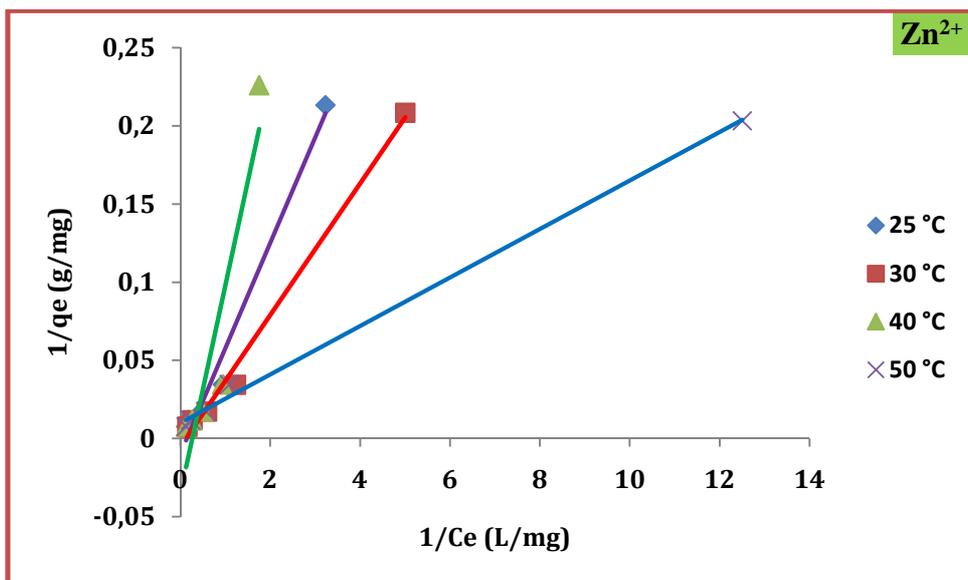


Fig. IV.23 : transformées de Langmuir pour différentes températures

Tableau V.12 : constantes de Langmuir à différentes températures

T (°C)	Langmuir					
	Zn ²⁺			Cd ²⁺		
	q_m (mg/g)	K_L	R^2	q_m (mg/g)	K_L	R^2
25	6,15	0,0112	98,1	-26.596	-0.001	99,04
30	9,533	0,004	99,2	-0.963	-0.012	95,85
40	3,072	0,049	86,91	22,573	0,003	99,46
50	103.092	0.626	99,7	-1.067	-0.01	98,93

Dans le tableau IV.12 nous avons rassemblé les différentes constantes calculées à partir du modèle de Langmuir pour les deux adsorbats étudiés. La capacité d'adsorption (q_m) étant la quantité maximale pouvant être adsorbée par un gramme d'aragonite, sa variation avec la température et le fait que les q_m calculés soient inférieurs aux q_e expérimentaux, indique que le modèle de Langmuir ne décrit pas le processus d'adsorption des cations métalliques étudiés par la poudre de coquillages.

IV.6.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est l'un des modèles le plus largement utilisé bien qu'il soit empirique [104]. Dans ce modèle, l'affinité ou l'énergie de liaison est supposée décroître exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface de l'adsorbant. D'une manière générale, à l'instar de l'isotherme de Langmuir ce modèle est valable surtout pour les faibles valeurs du taux de recouvrement.

L'application de la forme linéarisée du modèle de Freundlich cité précédemment, a permis de calculer les constantes k_F et $1/n$ (Tableau IV.13).

k_F donne une indication sur l'affinité adsorbat-adsorbant (plus k_F est grand meilleure est l'adsorption) et $1/n$ donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

Les coefficients de régression des droites obtenues en portant ($\ln q_e$) en fonction de ($\ln C_e$) (Fig. IV.25 et IV.26) à différentes températures et pour les deux métaux choisis sont élevés (Tableau IV.13).

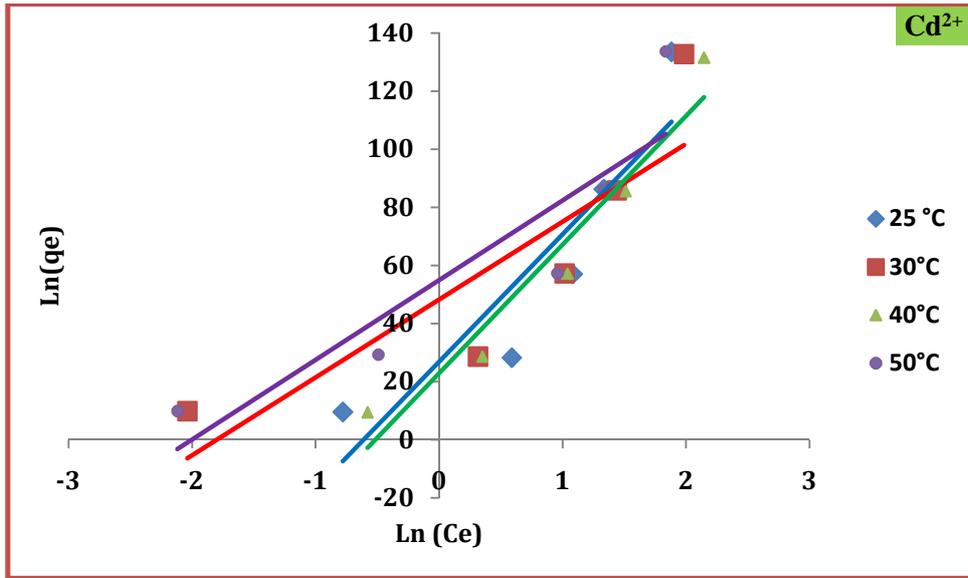


Fig. IV.25: transformées de Freundlich pour différentes températures.

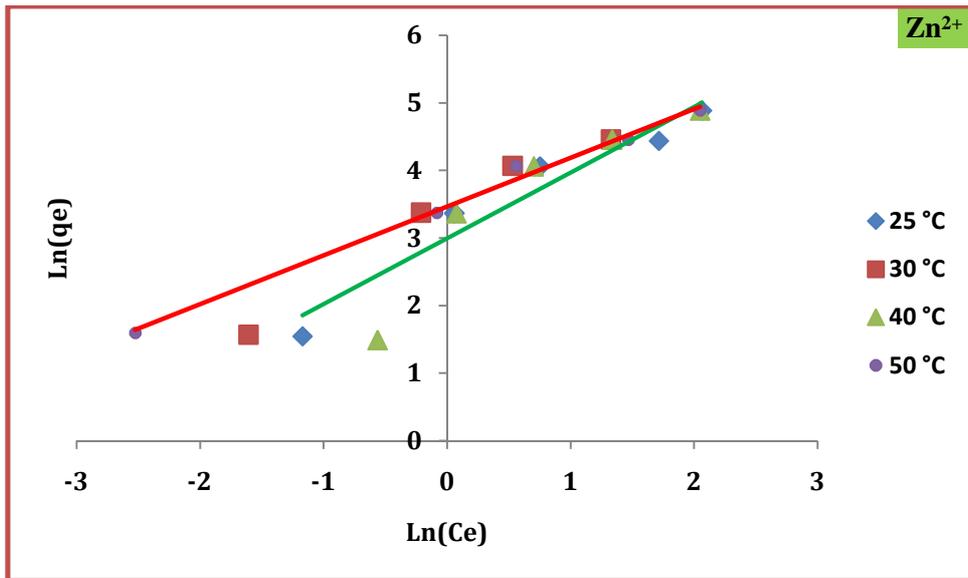


Fig. IV.26 : transformées de Freundlich pour différentes températures.

Les grandes valeurs des k_F indiquent que l'aragonite naturelle est un bon adsorbant aussi bien pour le zinc que pour le cadmium. D'autre part, les valeurs de n étant inférieures à 2, l'adsorption est moyennement facile [57, 56]. Compte tenu des résultats obtenus, l'adsorption des métaux sur l'aragonite obéit au modèle de Freundlich. La comparaison des isothermes obtenue avec le modèle expérimentale permettra de confirmer ce résultat.

Tableau IV.13: Constantes déterminées à partir du modèle de Freundlich

T (°C)	Freundlich					
	Zn ²⁺			Cd ²⁺		
	k_F	n	R ² (%)	k_F	n	R ² (%)
25	19,935	1,027	94,55	19,346	0,933	81,67
30	27,544	1,055	96,6	31,825	1,566	74,85
40	16,099	0,826	86,71	18,612	1,026	86,71
50	31,833	1,384	99,23	37,472	1,59	81,87

IV.6.3 Modèle de Temkin

La représentation du modèle de Temkin sous sa forme linéarisée c'est-à-dire en portant q_e en fonction de $\ln(Ce)$ (fig. IV.27 et IV.28) a permis de calculer la constante liée à la chaleur d'adsorption (B) ainsi que la constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (A) (Tableau IV.14). Etant donné les faibles valeurs des coefficients de corrélation obtenues, l'adsorption des cations métalliques testés ne semble pas obéir au modèle de Temkin.

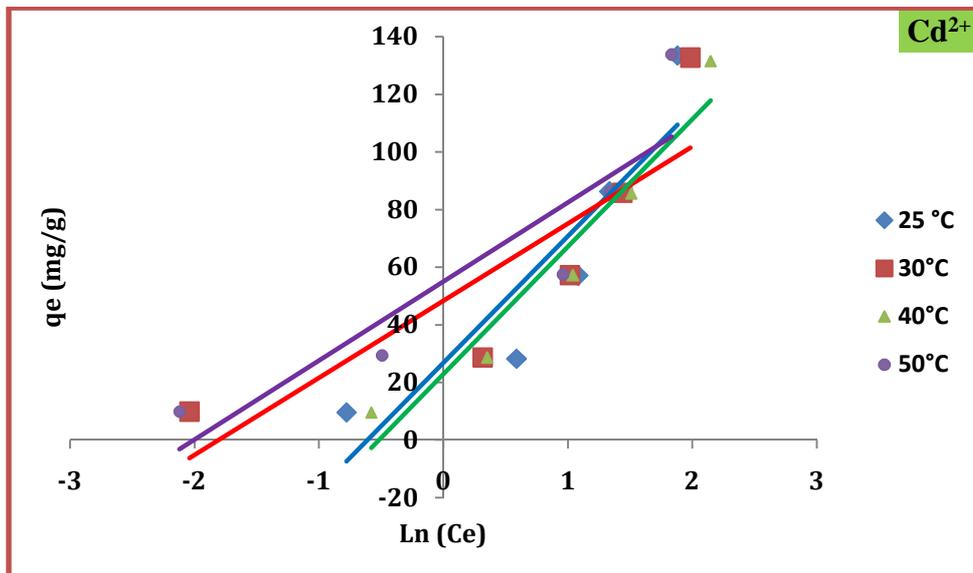


Fig. IV.27 : transformées de Temkin pour différentes températures

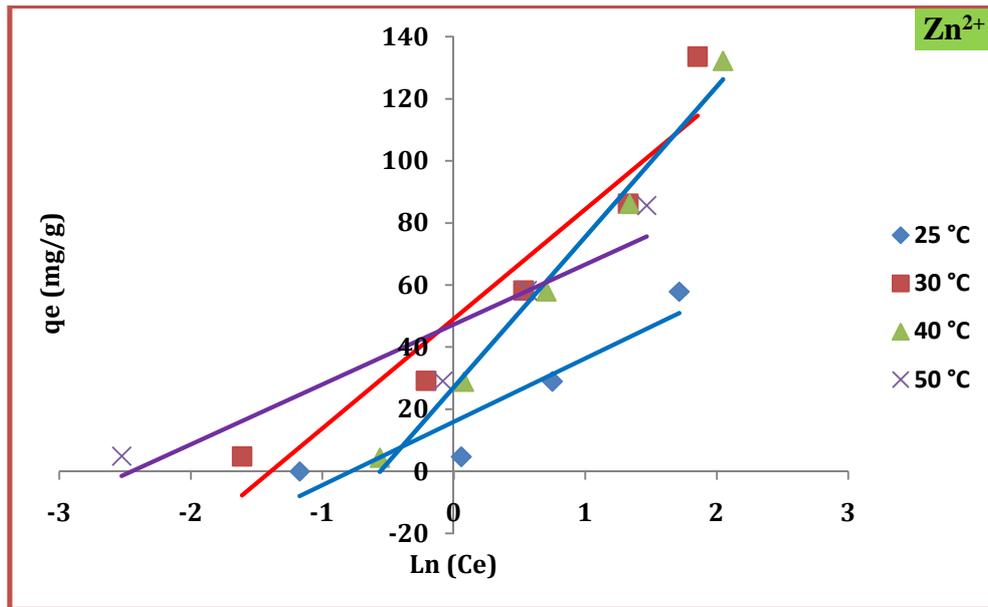


Fig. IV.28 : transformées de Temkin pour différentes températures.

Tableau IV.14 : Constantes déterminées à partir du modèle de Temkin

T (°C)	Temkin					
	Zn^{2+}			Cd^{2+}		
	A (L/mg)	B	R^2	A (L/mg)	B	R^2
25	2,071	36,84	87,17	1,842	43,914	81,67
30	1,727	49,071	91,47	6,072	26,796	74,85
40	2,691	27,076	98,98	8,27	22,877	93,67
50	1,636	54,51	84,14	2,408	54,98	81,87

IV.6.4 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich dont la forme linéarisée est $\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln (K_e q_m) - \frac{q_e}{q_m}$ a été également testé en portant $\ln q_e/C_e$ en fonction de q_e (Fig. IV.29 et IV.30). Les faibles valeurs des coefficients de corrélation obtenus avec le système Zn^{2+} - Aragonite et les valeurs négatives des q_m (tableau IV.15) nous permet de conclure que ce modèle ne décrit pas le système. Concernant le système Cd^{2+} -aragonite, malgré les bons coefficients de corrélation obtenus (tableau IV.15), ce modèle ne décrit pas le processus d'adsorption du cadmium sur le

biosorbant compte tenu des valeurs négatives obtenus pour les q_m . Le modèle d'Elovich ne décrit donc pas le processus d'adsorption des deux systèmes étudiés.

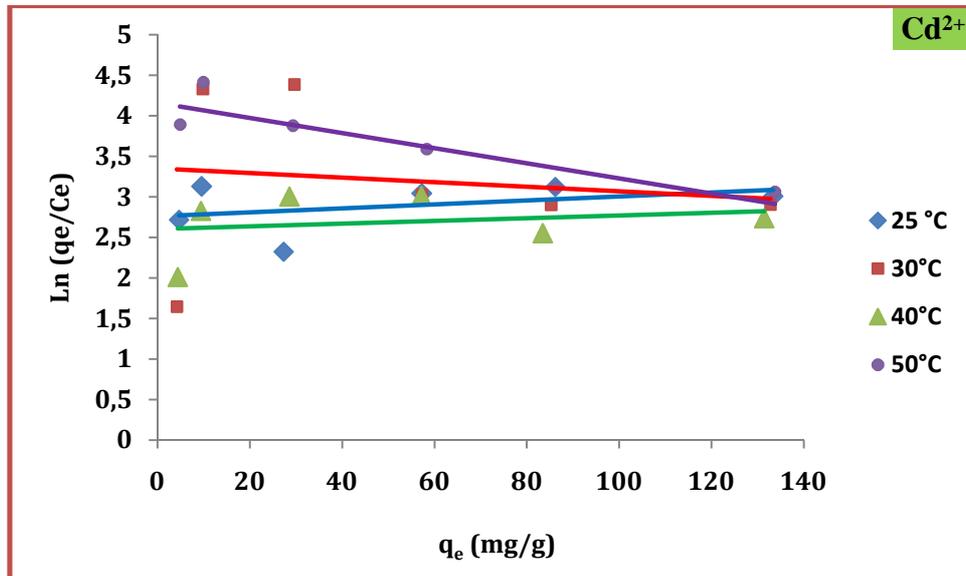


Fig. IV.29 : transformées d'Elovich pour différentes températures

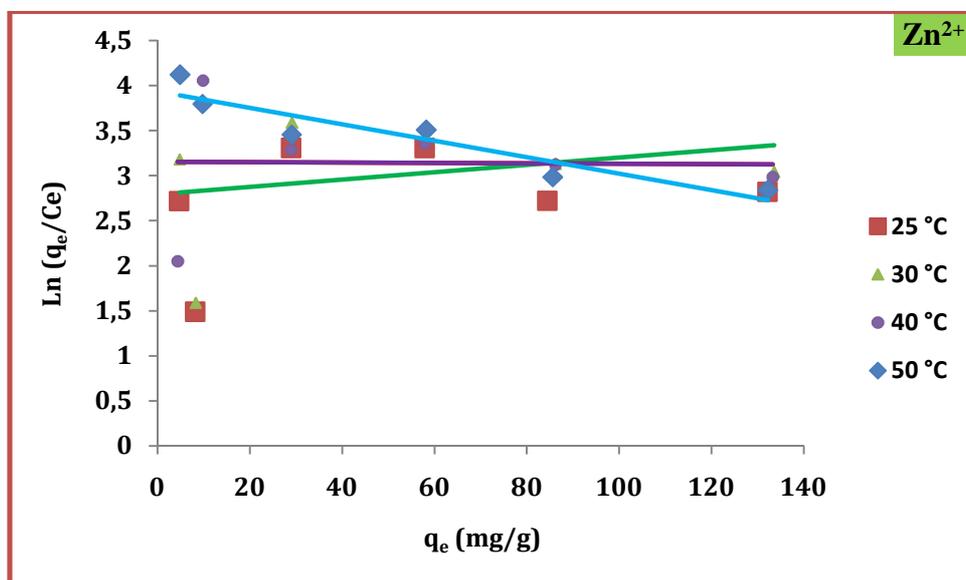


Fig. IV.30 : transformées d'Elovich pour différentes températures

Tableau IV. 15 : Constantes déterminées à partir du modèle d'Elovich.

T (°C)	Elovich					
	Zn ²⁺			Cd ²⁺		
	q _m (mg/g)	K _e	R ² (%)	q _m (mg/g)	K _e	R ² (%)
25	232,558	0,052	10,01	416,666	0,038	99,04
30	243,902	0,067	7,78	-357,142	-0,079	95,85
40	-5000	-0,005	3	588,235	0,023	99,46
50	-109,89	-0,466	86,89	-107,527	-0,803	98,93

Afin de confirmer l'application ou non des modèles testés, nous avons recalculé les quantités adsorbées à l'équilibre en utilisant les quatre modèles théoriques dont les constantes respectives ont été remplacées par celles déterminées à partir des formes linéarisées. De ces modèles. Sur les figures IV.31 et IV.32, nous avons présenté les isothermes, Freundlich et Temkin ainsi que les résultats expérimentaux à pH 4 et pour une température de 30 °C. La comparaison des courbes théoriques aux résultats expérimentaux montre que c'est le modèle de Freundlich qui décrit de manière très satisfaisante le processus d'adsorption du zinc et du cadmium sur l'aragonite naturelle.

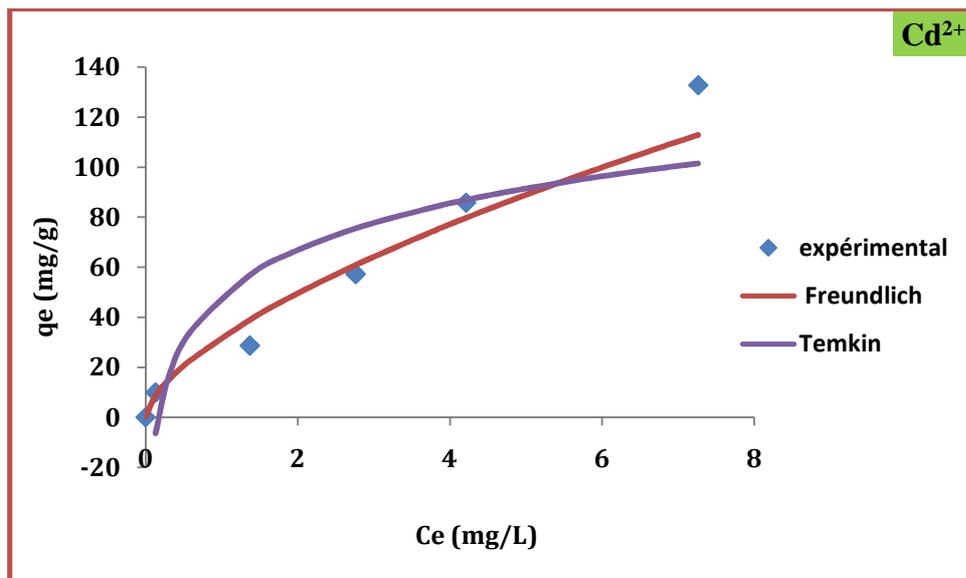


Fig. IV.31 : Isothermes d'adsorption théoriques et expérimentale « Cd²⁺-aragonite naturelle » à 30 °C

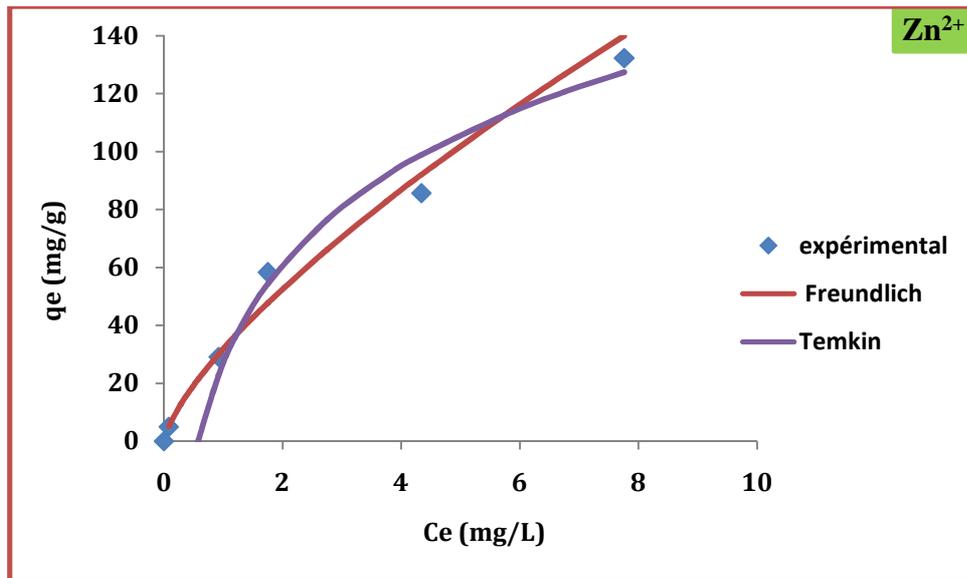


Fig. IV.32 : Isothermes d'adsorption théoriques et expérimentale « Zn^{2+} -aragonite naturelle » à 30 °C

Dans ce chapitre nous avons pu mettre en évidence l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur l'adsorption des ions métalliques choisis par la poudre de coquillages.

Les résultats obtenus ont montré que le pH de la solution a un grand effet pour l'adsorption des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} , et que celui-ci est influencé par la présence de l'aragonite ($CaCO_3$). Compte tenu de la grande variation du pH durant le processus d'adsorption et de la possibilité de formation d'hydroxydes métalliques à pH élevé, ce dernier a été optimisé et fixé à 4 pour les deux ions métalliques étudiés.

Le suivi de la concentration en Ca^{2+} libérés par l'aragonite naturelle a permis de montrer que celle-ci dépend de la concentration des solutions en cations métalliques et qu'une partie du soluté éliminé a lieu par voie d'échange cationique.

L'étude de l'effet du temps de contact adsorbant – adsorbant, la concentration initiale en adsorbant et adsorbant, ainsi que la température sur l'adsorption des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} par l'aragonite indique que l'augmentation de la concentration initiale en ions métalliques conduit à l'augmentation de la quantité adsorbée et le transfert du soluté se fait d'autant mieux que la

concentration de la solution en cations métalliques est élevée. Concernant le paramètre température, ce dernier n'a pas d'influence sur la quantité adsorbée à l'équilibre.

L'étude de l'influence de la présence d'autres cations métalliques (Cu^{2+} , Pb^{2+} et Fe^{2+}) sur l'adsorption de Zn^{2+} et Cd^{2+} par l'aragonite a montré que lorsqu'il s'agit d'une solution mono-cationique, le pouvoir adsorbant sélectif est le suivant: $\text{Pb}^{2+} = \text{Fe}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Par contre, pour des solutions comportant deux types de cations, la sélectivité suit l'ordre $\text{Pb}^{2+} = \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Cet ordre semble être lié à l'ordre de variation des rayons de ces cations : Pb^{2+} (0,120 nm) > Cd^{2+} (0,097 nm) > Zn^{2+} (0,074 nm) > Cu^{2+} (0,072 nm)

L'application des modèles cinétiques de pseudo- premier ordre (modèle de Lagergren), de pseudo second ordre ainsi que le modèle de diffusion intraparticulaire montre que la cinétique d'adsorption du cadmium et du zinc est du premier ordre.

L'application des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Elovich a montré que c'est le modèle de Freundlich qui décrit de manière très satisfaisante le processus d'adsorption pour les deux systèmes **Cd^{2+} - Aragonite** naturelle et **Zn^{2+} - Aragonite** naturelle étudiés.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le choix du sujet traité dans ce mémoire de magister réalisé au laboratoire de Génie de l'environnement du département de Génie des procédés n'est pas fortuit parce qu'il a été dicté par l'urgence des questions soulevées par la problématique de la protection de l'environnement. Ce dernier est de plus en plus menacé par les énormes quantités de déchets solides et d'effluents contaminés par les polluants organiques et/ou minéraux non biodégradables rejetés chaque jour. L'utilisation de nouveaux adsorbants à faible valeur marchande tel que les matériaux d'origine calco-carbonaté provenant de coquillages pourrait contribuer à réduire les effets de la pollution d'une part, et d'autre part, à préserver les ressources naturelles pour les générations futures.

Ayant pris conscience de l'ampleur des dégâts engendrés par la pollution de tous genres, nous avons voulu, nous aussi, réagir et contribuer avec cette modeste étude, qui nous espérons trouvera une suite compte tenu des résultats prometteurs auxquels nous avons aboutit. Nous rappelons que l'objectif de cette thèse consiste en l'utilisation de la poudre de coquillages pour dépolluer des eaux chargées en ions Cd^{2+} et Zn^{2+} .

- **Caractérisation de la poudre de coquillages :**

L'emploi des différentes techniques physico-chimiques de caractérisation structurales de la poudre de coquillages tels que la diffraction des rayons X, la spectroscopie Infrarouge (IFTR), la spectroscopie électronique à balayage (MEB) et la thermogravimétrie (ATG) révèlent que cette poudre est constituée de 100% d'aragonite c'est de carbonate de calcium (CaCO_3).

- **Etude de l'adsorption des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} sur l'aragonite :**

Les essais réalisés dans un réacteur agité et fermé, ont permis d'étudier l'effet de plusieurs paramètres ayant une influence sur la capacité d'adsorption des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} en solution aqueuse par l'aragonite. Les résultats obtenus ont montré que le paramètre clé dans cette étude est le pH initial de la solution traitée. En effet, la présence de l'aragonite en

CONCLUSION GENERALE

solution aqueuse augmente le pH de cette dernière d'une part, et engendre la libération des ions Ca^{2+} d'autre part. Le pH initial a été fixé à 4, valeur pour laquelle les pH finaux des solutions sont inférieurs aux pH de précipitation des ions métalliques Cd^{2+} et Zn^{2+} sous forme d'hydroxydes métalliques.

De plus, il a été également remarqué qu'une petite fraction de la quantité en ions métalliques adsorbés est retenue par voie d'échange ionique avec les ions Ca^{2+} . La rétention du cadmium et du zinc sur l'aragonite semble donc s'effectuer selon plusieurs mécanismes. Le cadmium et le zinc peuvent ainsi se comporter comme des cations échangeables, se complexer à des groupements fonctionnels (CO_3^{2-}) à la surface de l'aragonite et subir une précipitation sous forme d'hydroxydes par élévation du pH.

Cette étude a également montré que la présence de sels tels que NaCl et/ou MgCl_2 à faible quantité (0.0025 mol/L) est indispensable pour la fixation des ions Zn^{2+} en solution. Au-delà de cette quantité leur présence n'a aucune influence sur le taux d'élimination de ces ions. Dans le cas du cadmium, la présence de NaCl et MgCl_2 diminue faiblement la quantité de Cd^{2+} sorbée.

L'étude de l'effet du temps de contact adsorbat – adsorbant, la concentration initiale en adsorbat et adsorbant ainsi que la température sur l'adsorption des ions Zn^{2+} et Cd^{2+} par l'aragonite indique que le transfert du soluté se fait d'autant mieux que la concentration de la solution en cations métalliques est élevée. Concernant le paramètre température, ce dernier n'a pas d'influence sur la quantité adsorbée à l'équilibre.

Concernant l'étude de l'élimination des métaux à partir de solutions contenant des mélanges de deux cations métalliques, la présente étude a montré la difficulté de définir et de mettre en évidence les différents mécanismes responsables de la rétention des ions Cd^{2+} et Zn^{2+} par l'aragonite. Une compétition entre différents cations métalliques pour l'occupation des sites superficiels de l'aragonite ainsi qu'une meilleure affinité de cette dernière pour le zinc a été observée. En présence de solutions mono-cationiques, le pouvoir adsorbant se présente selon l'ordre suivant: $\text{Pb}^{2+} = \text{Fe}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Par contre, pour des solutions comportant deux types de cations, la sélectivité se présente comme suit : $\text{Pb}^{2+} = \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ qui suit l'ordre de variation des rayons de ces cations : Pb^{2+} (0,120 nm) $> \text{Cd}^{2+}$ (0,097 nm) $> \text{Zn}^{2+}$ (0,074 nm) $> \text{Cu}^{2+}$ (0,072 nm).

CONCLUSION GENERALE

L'application des modèles cinétiques de pseudo- premier ordre (modèle de Lagergren), de pseudo second ordre ainsi que le modèle de diffusion intraparticulaire montre que la cinétique d'adsorption du cadmium et du zinc est du premier ordre.

L'application des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Elovich a montré que c'est le modèle de Freundlich qui décrit de manière très satisfaisante le processus d'adsorption pour les deux systèmes **Cd²⁺ - Aragonite** naturelle et **Zn²⁺ - Aragonite** naturelle étudiés.

Au cours de cette étude, une partie du biomatériau (aragonite : CaCO₃) utilisé pour la rétention des cations métalliques passe en solution. Il serait intéressant d'approfondir cette étape en étudiant les facteurs régissant cette dissolution et les conséquences de cette dissolution sur la rétention des métaux.

Au niveau des mécanismes de rétention, l'utilisation de méthodes de caractérisation plus pointues peut amener des éléments d'information supplémentaires sur la composition atomiques des phases obtenues, ce qui permettra de proposer des mécanismes de rétention.

Il serait également intéressant que ce travail soit complété par une étude d'adsorption réalisée en continue.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] : A., COMOLET, « *L'Évaluation de la comptabilisation du patrimoine naturel* », coll. Environnement, L'Harmattan, Paris, (1994).
- [2] : J.P., Detrie et P., Jarrault, « *Les industrie, leurs productions, leurs nuisances ; la pollution atmosphérique* », Ed. Dunod, paris (1969).
- [3] : J., Vernier, « *l'environnement* », ED. Presses Universitaires de France, (2002).
- [4] : Rene Colas, « *La pollution des eaux* ». Ed. Presse Universitaires de France, Paris (1976).
- [5] : Boubenna, « *Pollution de l'eau* », Edil Inf Eau, Bulletin de liaison Eau, (Novembre 1993).
- [6] : Jhon-Keatcing, « *Cadmium* », secteur minier et ressources naturelles, Canada (1996).
- [7] : M., Bisson, R.Dedirich, « *cadmium et ses dérivés* », Fiche des données toxicologiques et environnementale et des substances chimiques. INRS, 02-20, (2005).
- [8] : S., Fars, « *Etude de l'élimination des métaux lourds (Cu, Zn, Pb et Cd) contenus dans les eaux usées de Marrakech par quatre systèmes expérimentaux : Lagunage anaérobie, Lagunage aéro-anaérobie, Sur-irrigation drainage et infiltration-percolation* ». Thèse de 3ème cycle, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech, (1994).
- [9] : Y.T., Tran, D.A., Barry, K., Bajracharya, “*Cadmium desorption in sand. Environment international*”; 28: 493-502, (2002).
- [10] : R.G., FOX, « *Integrated sidement assesement approach of U.S. assesement and remediation of contaminated sediments (ARCS) program. CAST II congress-Antwerp, 2, 211-214, (1993).*
- [11] : M. PEREZ-LOPEZ, F. CID, A.L. OROPESA, « *heavy metal and arsenic content in scabirds affected by the prestige oil spill on the Galician coast (NW spain)*. SCI. Total Environ, 359 (1-3), 209-220, (2006).
- [12] : M., Gérard MIQUEL, “*Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*”. Office Parlementaire d'Evaluation des choix scientifiques et technologiques (2001).
- [13] : N., Ketntner, O., Krone, R., Alenkamp, F., Ttaruch, “*Environmental contaminants in liver and kidney of free-ranging northern goshawks (Accipiter gentilis) from region germany*”. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 45, 128-135, (2003).
- [14] : M., Pettine, “*Digestion treatments and risks of Cr(III)-Cr(VI) interconversions during Cr(VI) determination in soils and sediments*”, a review analytica chimica Acta, 450, 231-238, (2005).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [15]: H., Sanel, F., Goodarzi, « *Relationship between organic matter and mercury in recent lake sediment : The physical- geochemical aspects* ». Applied Geochemistry, 21, 1900-1912, (2006).
- [16]: D., LIDE, Handbook of chemistry and physics, CRC Press, (2002).
- [17]: OUZIR Malika, « *Gestion Ecologique des Déchets Solides Industriels* » Mémoire de Magister, Université de M'sila (2008).
- [18]: C., Biney, A.T., Amuzu, D., Calamari, N., Kaba, I.L., Mbome, H., Naeve O., Ochumba, O., Osibanjo, V., Radegonde et M.A.H., Saad, « *Etude des métaux lourds* » Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain » 136-125, (1994).
- [19]: D., AMLINGER, "Heavy metals and organic compounds from wastes used as organic fertilizers", ENV. A.2/ETU/2001/0024, Compost-Consulting & Development, Perchtoldsdorf (2004).
- [20]: CCME, (Canadian Council of the Ministers of the Environment), Guidelines for compost quality. CCME 106E, CCME Documents, Winnipeg, (1996).
- [21]: A., Echab, « *Réutilisation des boues de stations d'épuration des eaux usées en Agriculture : Impact des métaux lourds* », thèse de 3ème cycle, Univ. Cadi Ayyad, Fac. Sci. Semlalia, Marrakech, 133 p (1998).
- [22]: Soumia AMIR, « *Contribution à la valorisation de boues de stations d'épuration par compostage: Devenir des micropolluants métalliques et organiques et bilan humique du compost* » thèse doctorale, Institut national polytechnique de Toulouse (2005).
- [23]: D., Nguyen-Thé, J-C., Baubron, « *Anomalie en cadmium dans les eaux des forages AEP de dourd'hal – interprétation et remédiation* ». Rapport BRGM/RP-51196-FR (2001).
- [24]: A., Martin-Garin, O., Simon, « *FICHE RADIONUCLIEDES -Cadmium 109 et environnement- Service d'étude du comportement des radionucléides dans l'écosystème*. (2004).
- [25]: Amir Hossein Nobari, Mohammad Halali, "Investigation on the calcinations kinetics of zinc carbonate hydroxide and zinc carbonate concentrate", *Chemical Engineering Journal*, 121: 79-84 (2006).
- [26]: W.F., Pickering, "Extraction of copper, lead, zinc and cadmium ions sorbed on calcium carbonate". *Water Air Soil Pollut.* 20:299-309 (1983).
- [27]: "Les micropolluant dans les sédiments fluviaux" Rapport sur une réunion de l'OMS, Trèves (1980).
- [28]: D., Kenkel, "Cost of illness approach in valuing Health for policy: An economic approach". Tolley Kenkel, Fabien eds. The university Chicago Press, (1994).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [29]: Werner Stumm, « *Chemistry of the solid-water interface. Processes at the mineral-water and the particule-water interface in natural systems* ». New-York: John Wiley and Sons, Inc., 428p (1992).
- [30]: D.E., Miller, « *Water retention and flow in layered profiles. In: R. R. Bruce. Field soil water regime*. Madison: ASTM, 107-117 (1973).
- [31]: B., Buchter, G., Richner., “*Cadmium transport in an unsaturated stony subsoil monolith*” Soil Science Society of America Journal, 60, 716-721, (1996).
- [32]: Zachara, C. E., Cowan and C. T., Resch, “*Sorption of divalent metals on calcite*”. Geochimica et cosmochimica Acta, 55: 1549-1562, (1991).
- [33]: I. D., Smiciklas, S. K., Milonjic, P., Pfenndt and S., Raicevic, «*The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite*”. Séparation and Purification Technology, 18: 185-194 (2000).
- [34]: Myriam Muris, “*Caractérisation du transport colloïdal du zinc en milieu sableux*” Thèse doctorale, Université de Joseph Fourier, (2004).
- [35]: P., Papadopoulos, and D., Rowell, “*The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces*”. European, J. Soil Sci., 39: 23-36 (2006).
- [36]: L., Madrid, « *Influence of carbonate on the reaction of heavy metals in soils* » Journal of Soil Science, 43: 709-721 (1992).
- [37]: Y.S., Al-Degs, M.F., Tutunji, H.M., Baker, “*Isothermal and kinetic sorption behaviour of Pb²⁺ ions on natural silicate minerals*”. Clay Miner. 38: 501–509 (2003).
- [38]: S.K., Thakur, N.K., Tomar, S.B., Pandeya, “*influence of phosphate on cadmium sorption by calcium carbonate*”, Geoderma, 130: 240-249 (2006).
- [39]: A., Martin-Garin, P., Van Cappellen, L., Charlet, « *Aqueous calcium uptake by calcite : a stirred flow-through reactor study* », Geochimica et Cosmochimica Acta, 67: 2763-2774 (2003).
- [40]: J.P., Jolivet, « *De la solution. L'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes* ». Paris, (1994).
- [41]: A. E., Martell and R. D., Hancock, « *Metal complexes in aqueous solutions* ». « Modern Inorganic Chemistry ». Jr. Jon P. Fackler. New York and London, Plenum Press: 1-14 (1996).
- [42]: J. M., Zachara, J. A., Kittrick, and J. B., Harsh, “*The mechanism of Zn²⁺ adsorption on calcite*”, Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, 2281-2291(1988).
- [43]: B. J., Alloway, « *Heavy metals in soils* ». London, Blackie Academic and Professional, 368 (1995).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [44]: Y., Kitano, N., Kanamori, and S., Yoshioka, "Adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and influence on the transformation of aragonite to calcite". *Geochem. J.*, 10 : 175-179 (1976).
- [45]: L., Sigg, P., Berha and W., Stumm, « *Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement* », 567(1999).
- [46] : Marcos Laurent, Legret Michel, « *Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles* ». Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes (2001).
- [47]: C., Blanchard, « *Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués* ». Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2000).
- [48]: C., Delmas-Gadras, « *Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier* ». Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour (2000).
- [49] : L., Fevrier, « *Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonate. Approche en colonnes de laboratoire* ». Thèse de doctorat, INSA de Lyon (2001).
- [50]: Garrison Sposito, « *The chemistry of soils* ». New York - Oxford, Oxford University Press, 269 (1989).
- [51] : J.-P., Jolivet, « *De la solution. L'oxyde-Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes* ». Paris, Inter Editions / CNRS Editions, 385 (1994).
- [52]: F., Helfferich, Alan W., Rudie, Alan Ball, Narendra Patel, « *Ion Exchange of H^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , and Ba^{2+} on Wood Pulp* ». *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 26: 259-272 (2006).
- [53]: W. F., Neuman and M. W., Neuman, « *The nature of the mineral phase of bone* ». *Chemical Reviews*, 5: 1-45 (1953).
- [54]: J., JeanJean, U., Vincent and M., Fedoroff, « *Structural Modification of Calcium Hydroxyapatite Induced by Sorption of Cadmium Ions* ». *Journal of Solid State Chemistry*, 108: 68-72 (1994).
- [55]: S., Mandjiny, A., Zouboulis and K. A., Matis, « *Removal of cadmium from dilute solutions by Hydroxyapatite. Sorption studies* ». *Separation Science and Technology*, 30: 2963-2978 (1995).
- [56]: C.H., GILES, Anthony P., D'Silva, Ian A., Easton, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. **II. Experimental interpretation**". *Journal of Colloid and Interface Science*, (1974).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [57]: Peter Balaz, Andrea Aláčová, Jaroslav Briančin, “*Sensitivity of Freundlich equation constant $1/n$ for zinc sorption on changes induced in calcite by mechanical activation*”, Chemical Engineering Journal, 114: 115-121(2005).
- [58]: J. A., Mead, “*A comparison of the Langmuir, Freundlich and Temkin equations to describe phosphate adsorption properties of soils*”. Aust. J. Soil Res. 19: 333–342 (1981).
- [59]: C.W., Cheung, J.F., Porler, G., McKay, “*Elovich equation and modified second-order equations for sorption of cadmium ions onto bone char*”. J. Chem. Technol. Biotechnol. 75: 963-970 (2000).
- [60]: Y.S., HO, J.C., Ng, G., McKay, “*Kinetics of pollutants sorption by biosorbents: review. Separation Purify*”. Methods 29: 189-232 (2000).
- [61]: Y.S., HO, G., McKay, “*A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents*”. Trans. Inst. Chem. Eng. 76B: 332-340 (1998).
- [62]: D., Mohan, K.P., Singh, “*Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse an agricultural waste*, Water Res. 36: 2304-2318 (2002) .
- [63]: Jonathan Febriantoa, Aline Natasia Kosasiha, Jaka Sunarso, Yi-Hsu Ju, Nani Indraswati, Suryadi Ismadjia, “*Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies*”, Journal of Hazardous Materials 162: 616-645 (2009).
- [64]: D. S., Kim, “*Adsorption characteristics of Fe (III) and Fe (II)-NTA complex on granular activated carbon*”, journal of hazardous materials 106: 67-84 (2004).
- [65]: A. P., Davis, D., Matange and M., Shokouhian, « *Washing of cadmium (II) from a contaminated soil column.*” Journal of Soil Contamination, 7: 371-393 (1998).
- [66]: C., Aharoni, D.L., Sparks, S., Levinson and I., Ravina, “*Kinetics of soil chemical reactions: Relationships between empirical equations and diffusion models*”. Soil Sci. Soc. Am. J., 55: 1307-1312, (1991).
- [67]: M. L., Lucan-Bouche, F., Habets, S., Biagiante-Risbourg and G., Vernet, “*The simultaneous influence of pH and temperature on binding and mobilization of metals in sand: 2 - Lead*”. Fresenius Environmental Bulletin, 6: 719-726 (1997).
- [68]: B., Volesky, M. M., Figueira, V. S. T., Ciminelli, “*Assessment of Interference in Biosorption of heavy metals*”. Biotechnol Prog 11:235–250 (1995).
- [69]: M. Y., Lee, J.M., Park and J.W., Yang, “*Micro precipitation of lead on the surface of crab shell particles*”. Process Biochem 32:671–677(1997).
- [70]: Moo-Yeal Lee, Sung-Ho Lee, Hyun-Jae Shin, Toshio Kajiuchi and Ji-Won Yang, “*Characteristics of lead removal by crab shell particles*”. Process Biochem 33:749–753 (1998).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [71]: M. B., McBride, “*Chemisorptions of Cd²⁺ on calcite surfaces*”. Soil Sci. Soc. Am. J. 44: 26-28 (1980).
- [72]: M. B., McBride, « *Chemisorption and precipitation of Mn²⁺ at CaCO₃ surfaces* ». Soil Sci. Am. J. 43: 693-698 (1979).
- [73]: M.Y., Lee, J.M., Park and J.W., Yang, “*A study on nuclear fuel cycle and radiation management of advanced reactor: treatment of radioactive waste using crab shell (in Korean)*”, Technical report KOSEF 91K3-1203-01-07-8 (1995).
- [74]: Moo-Yeal Lee, Kyung-Jin Hong, Toshio Kajiuchi and Ji-Won Yang, « *Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles* » Journal of Chemical Technology and Biotechnology 79:1388–1394 (2004).
- [75]: R., Apak, K., Güçlü and M.H., Turgut, “*Modeling of copper(II), cadmium(II) and lead(II) adsorption on red mud*”, J. Colloid Interface Sci., 203: 122–130 (1998).
- [76]: M. E., Mesquita, J. M., Vieira Silva, “*Zinc adsorption by a calcareous soil. Copper interaction*”. Geoderma, 69:137-146(1996).
- [78]: Bohumil Volesky, Hui (Catherine) Niu, “*Biosorption of chromate and vanadate species with waste crab shells*”, Hydrometallurgy, 84: 28-36, (2006).
- [79]: Russell J., Crawford, David E., Mainwaring, Ian H., Harding, “*Adsorption and coprecipitation of heavy metals from ammoniacal solutions using hydrous metal oxides*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 126: 167-179, (1997).
- [80]: J. J., Street, W. L., Lindsay, and B. R., Sabey, “*Solubility and plant uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge*. Journal. Qual. 6:72-77 (1977).
- [81]: R., Cavallarno and B., Mcbridem, “*Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils*”. Soil Science Society of America Journal 42: 550-556 (1978).
- [82]: Shinwoo Lee, James A. Dyer, Donald L. Sparks, Noel C. Scrivner, Evert J. Elzinga, « *A multi-scale assessment of Pb (II) sorption on dolomite* » Journal of Colloid and Interface Science 298: 20–30 (2006).
- [83]: N.C., Struchio, P., Fenter, Z., Zhang, C., Park, X.M., Hu, S.R., Higgins, ”*Structure and reactivity of the dolomite (104)-water interface: New insights into dolomite problem*”, Geochimica et Cosmochimica Acta, 71: 566-579, (2007).
- [84]: R.J., Reeder, H.E., Mason, D., Hausner, S., Frisia, Y., Tang, D.R., Strongin, B.L., Phillips, “*Phosphorus distribution in calcite speleothems from solid-stat NMR and AFM*”, Geochimica et Cosmochimica Acta, 70: 405-399, (2006).
- [85]: P., Papadopoulos, D., Roest, «*The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces* » Journal of Soil Science, 39: 3-23 (1988).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[86]: Alfonso Mucci, « *chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement* », *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 2158-2159, (1997).

[87]: H.K., An, B.Y., Park, D.S., Kim, “*Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution*”, *Water Res.* 35: 3551–3556

[88]: M.Y., Lee, K.J., Hong, T., Kajiuchi, J.W., Yang, “*Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles*”, *J. Chem.Technol. Biotechnol.* 79: 1388–1394, (2004).

[89]: D.S., Kim, B.Y., Park, “*Effects on the removal of Pb^{2+} from aqueous solution by crab shell*”. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76: 1179–1184, (2001).

[90]: Shuguang Lu, Stuart W., Gibb, Emma Cochrane., « *Effective removal of zinc ions from aqueous solutions using crab carapace biosorbent* », *Journal of Hazardous Materials* 149:208–217, (2007).

[91]: J., Frank, Millero, F., Huang, Xiaorong Zhu, Xuewu Liu and Jia-Zhong Zhang, « *Adsorption and desorption of phosphate on calcite and aragonite in sewerage* ». *Aquatic Geochemistry* 7: 33–56, (2001).

[92]: LASSABATERE Laurent, “ *Modification du transfert de trois métaux lourds (Zn, Cd et Pb) dans un sol issu d'un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté, pour l'introduction de géotextiles* ». Thèse doctorat, Ecole doctoral Chimie de Lyon et université de Laval (Québec).

[93]: M.M., Wahba and A.M., Zaghloul, “*Adsorption characteristics of some heavy metals by some soil Minerals*”, *Journal of Applied Sciences research*, 33: 421-426, (2007).

[94]: J.J., Jurinak, J., Grenney, G. L., Wooldridge, « *Thermodynamics of Zinc Adsorption on Calcite, Dolomite and Magnesite-Type Minerals*”, *Soil Society of America Journal*, 466-471, (1956).

[95]: Y. S., Al-Degs, M.A.M., Khraisheh, S.J., Allen, « *Sorption of Zn (II), Pb(II) and Co(II) using natural sorbents : equilibrium and kinetic studies* », *water research* 40: 2645-2658 (2006).

[96]: MAHMUT O' ZACAR, «*Equilibrium and Kinetic Modelling of Adsorption of Phosphorus on Calcined Alunite* » *Adsorption* 9: 125–132, (2003).

[97]: Dinesh Mohan and Kunwar P., Singh, “ *Singh, Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse an agricultural waste*”, *Water Res.* 36: 2304–2318 (2002).

[98]: K., Vijayaraghavan, K., Palanivelu, M., Velan, “*Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solutions by crab shell particles, Bioresour*”. *Technol.* 97 (2006) 1411–1419.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [99]: S., Mettler, M., Etherton, J., Willemsen, W., Wilkening, N., Qu, « Sorption and catalytic oxidation of Fe(II) at the surface of calcite ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73: 1826–1840, (2009).
- [100]: F. J., Millero, and D. R., Schreiber, “*Use of the ion pairing model to estimate activity coefficients of the ionic components of natural waters*”. *Amer. J. Sci.* **282**: 1508–1540 (1982).
- [101]: F. J., Millero, X., Zhu, and W., Hiscock, “*The carbonate and nutrient system in Florida sell*”. *Marine Chemistry*, 89: 145-167 (2004).
- [102]: E.A., Helene, Tudor, Carl C., Gryte and Colin C., Harris, « *Seaschells : Detoxifying agents for metal contaminated waters* » 2007.
- [103]: J. J., Jurinak, and N., Bauer, “*Thermodynamics of zinc adsorption on calcite, dolomite and magnesite-type minerals*”, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 20: 466–471(1956).
- [105]: D., Zachara, L.E., Rai, J.M., Eary, “*Environment chemistry of chromium*”. *Science of The Total Environment*, 86: 15-23, (1989).
- [106]: M. B., McBride « *Chimisorption and precipitation of Mn^{2+} at $CaCO_3$ surfaces* ». *Soil Science Society of America Journal*, 43: 693-698 (1979).
- [107]: M.Y., Lee, K.J., Hong, T., Kajiuchi, J.W., Yang, “*Determination of the efficiency and removal mechanism of cobalt by crab shell particles*”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 : 1388–1394 (2004).
- [108]: M.Y., Lee, J.M. Park, J.W., Yang, “*Micro precipitation of lead on the surface of crab shell particles*”. *Process Biochem.* 32: 671–677 (1997).
- [109]: D.S., Kim, B.Y., Park, “*Effects on the removal of Pb^{2+} from aqueous solution by crab shell*”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 76: 1179–1184 (2001).
- [110]: K.H., Chu, M.A., Hashim, “*Modeling batch equilibrium and kinetics of copper removal by crab shell*”, *Sep. Sci. Technol.* 38: 3927–3950 (2003).
- [111] : Zhi-guo Pei, Xiao-quan Shan, Bei Wen, Shuzhen Zhang, Lianguo Yan, Shahamat U. Khan, « *studies on the adsorption and release of copper by soils*” *Environmental Pollution*, 139: 541-549 (2006).
- [112]: L., FEVRIER, “ *Transfert d’un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvioglacière carbonaté. Approche en colonne de laboratoire*. Thèse doctorat. Villeurbanne: INSA de Lyon, 2001.
- [113]: Fontes Mauricion Faulo et Gomes Paulo Cesar, « *Competitive adsorption of heavy metals by soil*”. *Journal Applied Geochemistry*, 6: 795-804 (2003).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[114]: R.K., Srivastav, S.K., Gupta, K.D.P., Nigam, P., Vasudevan, “*Use of aquatic plants for the removal of heavy metals from waste waters*”. Int J Environ Stud, 45:43–50 (1993).