

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE
MASTER EN SCIENCES DE LA MER

OPTION : ENVIRONNEMENT

Thème:

*Etude des interactions interfaciales Pb^{2+} /diatomite.
Modélisation des cinétiques et des équilibres
d'adsorption.*

Présenté par:

➤ **YEFSAH Hamida**

Soutenu le 24/10/2013 devant le jury suivant :

M^{me} R. Ghalmi	Maitre assistante (ENSSMAL)	Présidente
Mr B. Hamdi	Professeur (ENSSMAL)	Examineur
M^{me} N. Khelifa	Maitre assistante (ENSSMAL)	Examinatrice
M^{me} S. Hamdi	Maître de conférences (ENSSMAL)	Promotrice

Promotion: 2013

Remerciements

Avant tout je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour accomplir ce travail.

Je voudrais remercier ma promotrice *M^{me} Hamdi. S* d'avoir proposé ce thème de master et de m'avoir encadré durant ce travail, je la remercie aussi pour sa présence, sa disponibilité et ces conseils valeureux qui m'ont porté de l'aide pour le bon déroulement de ce travail.

Je remercie vivement *M. Hamdi et M^{me} Khelifa. N* d'avoir accepté d'être membres de jury et d'examiner ce mémoire.

Mes remerciements vont également à *M^{me} Ghalmi* de s'être intéressée à ce travail et le présider.

Je remercie également mes parents pour leur soutien, encouragement, et pour tout le bien qu'ils me prodiguent depuis ma naissance, sans eux ce manuscrit n'aurait pas vu le jour.

Enfin, un grand merci pour tous ceux qui m'ont aidé et contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Sommaire

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I : Généralités

I-1 La diatomite.....	4
I-1-1 Définition.....	4
I-1-2 Composition chimique de la diatomite.....	4
I-1-2-1 Caractérisation des carbonates de calcium présents dans la diatomite.....	4
I-1-3 Structure et caractéristiques physico-chimiques de la diatomite.....	5
I-1-3-1 Le réseau poreux d'un adsorbant.....	5
I-1-3-2 La surface spécifique.....	6
I-1-4 Domaine d'utilisation de la diatomite.....	6
I-1-5 La production de la diatomite en Algérie.....	6
I-2 L'adsorption.....	7
I-2-1 Principe.....	7
I-2-2 Les types d'adsorption.....	7
I-2-2-1 La physisorption (l'adsorption physique).....	7
I-2-2-2 La chimisorption (l'adsorption chimique).....	8
I-2-3 Les facteurs influençant l'adsorption.....	9
I-2-3-1 La température.....	9
I-2-3-2 La force ionique.....	9
I-2-3-3 Le pH.....	9
I-2-4 La Capacité d'adsorption.....	10
I-3 les métaux lourds.....	11
I-3-1 Toxicité des métaux lourds.....	11
I-3-2 Cas du plomb.....	11
I-3-2-1 Sources du plomb.....	12

Sommaire

I-3-2-2 Le cycle du plomb.....	12
I-3-2-3 Toxicité par le plomb.....	13

Chapitre II : Matériels et méthodes

II-1 Situation géographique du site de prélèvement.....	15
II-2 Traitement des échantillons.....	15
II-2-1 La diatomite naturelle (DN).....	15
II-2-2 La diatomite traitée (DT).....	16
II-2-3 La diatomite modifiée (DM).....	16
II-3 Adsorption du pb²⁺ dans le milieu aqueux.....	16
II-3-1 Cinétique d'adsorption.....	17
II-3-2 Les isothermes d'adsorption.....	17
II-3-3 Effet de la température.....	18
II-4 La cinétique d'adsorption et ses modèles.....	18
II-4-1 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	18
II-4-1-1 Modèle du pseudo-premier ordre.....	19
II-4-1-2 Modèle du pseudo-second ordre.....	20
II-5 Les isothermes d'adsorption.....	21
II-5-1 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	21
II-5-2 Modèles à deux paramètres.....	21
II-5-2-1 Modèle de LANGMUIR.....	21
II-5-2-2 Modèle de FREUNDLICH.....	23
II-5-2-3 Isotherme de Tempkin.....	24
II-5-2-4 Isotherme de Dubinin-Raduskevich.....	25

Sommaire

II-5-3 Modèles à trois paramètres.....	25
II- 5-3-1 Modèle de REDLICH-PETERSON.....	26
II-6 Les fonctions d'erreur.....	27
II-6-1 The sum of the squares of the errors (ERRSQ).....	27
II-6-2 The hybrid fractional error function (HYBRID).....	27
II-6-3 Marquardt's percent standard deviation (MPSD).....	27
II-6-4 The average relative error (ARE).....	28
II-6-5 The sum of the absolute errors (EABS).....	28

Chapitre III : Résultats et discussion

III-1 La cinétique d'adsorption.....	30
III-2 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	32
III-2-1 Modèle pseudo-premier ordre.....	32
III-2-2 Modèle pseudo-second ordre.....	33
III-3 L'effet de la température sur l'adsorption.....	34
III-4 Isothermes d'adsorption.....	35
III-4-1 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	36
A- Les modèles à deux paramètres.....	36
III-4-1-1 Le modèle de Langmuir.....	36
III-4-1-2 Modèle de Freundlich.....	38
III-4-1-3 Modèle de Tempkin.....	41
III-4-1-4 Modèle de Dubinin-Raduskevich.....	43
B- Les modèles à trois paramètres.....	45
III-4-1-5 Modèle de REDLICH-PETERSON.....	45

Sommaire

III-5 Les équations d'erreur.....	47
III-5-1 La cinétique d'adsorption.....	47
III-5-2 Les isothermes d'adsorption.....	48
III-5-2-1 Modèles à deux paramètres.....	48
III-5-2-2 Modèle à trois paramètres de Redlich-Peterson.....	49

Conclusion.....	50
------------------------	-----------

Bibliographie

Annexes

Liste des figures

- ❖ **Figure 1:** Evolution de la production de Kieselguhr : période 2000 -2009.....7
- ❖ **Figure 2 :** Le cycle biogéochimique du plomb.....13
- ❖ **Figure 3:** carte paléo écologique de la région de Sig.....15
- ❖ **Figure 4 :** Diatomite naturelle après tamisage.....16
- ❖ **Figure 5:** La cinétique d'adsorption du Pb sur la DN, DT, DM à 20°C.....30
- ❖ **Figure 6:** Le taux d'élimination du plomb par la DN, DT, DM à une température de 20°C.....31
- ❖ **Figure 7 :** Isothermes d'adsorption du plomb sur la diatomite naturelle (DN) à des températures de 20, 30 et 40°C et à pH de la solution.....34
- ❖ **Figure 8 :** Isothermes d'adsorption du plomb sur la diatomite traitée (DT) à des températures de 20, 30 et 40°C et à pH de la solution.....34
- ❖ **Figure 9:** Isothermes d'adsorption du plomb sur la diatomite modifiée (DM) à des températures de 20, 30 et 40°C et à pH de la solution.....35
- ❖ **Figure 10:** isotherme d'adsorption du plomb sur les trois composites DN, DT, DM à une température de 20°C.....36
- ❖ **Figure 11:** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DN à 20°C selon le modèle de Langmuir.....36
- ❖ **Figure 12:** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DT à 20°C selon le modèle de Langmuir.....37
- ❖ **Figure 13 :** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DM à 20°C selon le modèle de Langmuir.....37
- ❖ **Figure 14:** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DN à 20°C selon le modèle de Freundlich.....39
- ❖ **Figure 15:** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la D à 20°C selon le modèle de Freundlich.....39

Liste des figures

- ❖ **Figure 16:** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DM à 20°C selon le modèle de Freundlich.....40
- ❖ **Figure 17:** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DN à 20°C selon le modèle de Tempkin.....41
- ❖ **Figure 18:** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DT à 20°C selon le modèle de Tempkin.....41
- ❖ **Figure 19:** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DM à 20°C selon le modèle de Tempkin.....42
- ❖ **Figure 20 :** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DN à 20°C selon le modèle de Dubinin.....43
- ❖ **Figure 21:** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DT à 20°C selon le modèle de Dubinin.....43
- ❖ **Figure 22 :** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DM à 20°C selon le modèle de Dubinin.....44
- ❖ **Figure 23 :** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DN à 20°C selon le modèle de REDLICH-PETERSON...45
- ❖ **Figure 24 :** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DT à 20°C selon le modèle de REDLICH-PETERSON....45
- ❖ **Figure 25 :** Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DM à 20°C selon le modèle de REDLICH-PETERSON...46

Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition de la Diatomite Naturelle.....	4
Tableau 2 : Répartition des pores d'un adsorbant.....	5
Tableau 3 : La différence entre adsorption chimique et adsorption physique.....	8
Tableau 4: Teneur critiques des sols en métaux lourds pour la croissance des végétaux, des animaux et la consommation humaine.....	11
Tableau 5: Les caractéristiques types du plomb.....	11
Tableau 6: Paramètres obtenus selon le modèle pseudo-premier ordre de l'adsorption du Pb sur la DN, DT et DM à 25° C.....	32
Tableau 7: Paramètres obtenus selon le modèle pseudo-premier ordre de l'adsorption du Pb sur la DN, DT et DM à 25° C.....	33
Tableau 8: Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb sur la DN, DT, DM selon le modèle de Langmuir à 20, 30, 40 °C.....	38
Tableau 9: Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb sur la DN, DT, DM selon le modèle de Freundlich à 20, 30, 40 °C.....	40
Tableau 10 : Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb sur la DN, DT, DM selon le modèle de Tempkin à 20, 30, 40 °C.....	42
Tableau 11: Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb sur la DN, DT, DM selon le modèle de Dubinin-Raduskevich à 20, 30, 40 °C.....	44
Tableau 12: Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb sur la DN, DT, DM selon le modèle de REDLICH-PETERSON à 20, 30, 40 °C.....	46
Tableau 13 : les valeurs des erreurs des modèles de la cinétique d'adsorption du plomb sur la DN, DT et DM à 25°C (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) par les différentes fonctions d'erreur.....	47
Tableau14: les erreurs des modèles des isothermes d'adsorption du plomb par la DN à 20° C...48	48
Tableau15: les erreurs des modèles des isothermes d'adsorption du plomb par la DT à 20 ° C...48	48
Tableau16 : les erreurs des modèles des isothermes d'adsorption du plomb par la DM à 20 ° C..49	49
Tableau 17: les erreurs du modèle de Redlich-Peterson sur la DN, DT, et DM à 20° C.....	49

Introduction

Introduction

L'accroissement du nombre de sites industriels et des activités humaines, a eu un impact néfaste sur l'environnement, suite aux quantités importantes d'espèces toxiques générées et émises dans la nature, sous différents états : gazeux, solides ou liquides.

Actuellement, les rejets d'eaux industrielles contenant des quantités relativement importantes de substances métalliques, constituent un problème de plus en plus préoccupant. Leur présence dans les effluents est une menace pour tout organisme biologique.

Le plomb est l'un des métaux lourds toxiques qui peut présenter une menace pour la qualité des eaux, et pour la vie biologique avec son pouvoir d'être accumulé dans la chaîne alimentaire, il est ainsi l'élément métallique étudié dans ce mémoire.

Par conséquent, pour éviter les effets toxiques de ces substances et pour protéger l'environnement, il convient de procéder à un traitement approprié avant leur rejet dans le milieu naturel.

Actuellement, les chercheurs s'intéressent de plus en plus, à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués dans l'apparition de déséquilibre au niveau des écosystèmes, et ce en appliquant des processus physiques et chimiques pour l'élimination de ces métaux lourds, tels que : la coagulation, la flottation, la précipitation chimique, l'ultrafiltration, la méthode électrochimique et l'adsorption.

L'adsorption est le phénomène étudié dans ce travail, qui s'intéresse en premier lieu à l'étude des interactions entre l'adsorbat (plomb en solution aqueuse) et l'adsorbant (la diatomite).

Plusieurs études à cet égard ont été déjà faites mais sur différents types d'adsorbants tel que celle de Lahmer N, 2010, Ferhat M, 2012, Aksas H, 2013.

L'utilisation du charbon actif dans le processus d'adsorption est également très sollicitée grâce à sa forte capacité d'adsorption due à sa grande surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux. C'est pour cette raison que les scientifiques se sont intéressés à l'exploitation de

Introduction

nouveaux adsorbants tels que les argiles, les zéolithes naturelles ou synthétiques, la bentonite, la diatomite, les grignons d'olive et noyaux de date.

Cependant, le but principal de ce présent travail consiste à traiter une base de données obtenue suite à des analyses effectuées par Bensalem S dans le cadre de la réalisation d'un projet d'une thèse de magister en 2010, et ce par l'application des modèles de la cinétique et des isothermes d'adsorption ainsi que des fonctions d'erreur dans le but de déterminer la fiabilité de ces modèles appliqués à partir de la grandeur des erreurs engendrées.

Ce manuscrit est structuré selon le plan suivant :

Le premier chapitre « Généralités » parle de trois points essentiels à savoir :

- L'adsorbant utilisé et ses caractéristiques physico-chimiques, ainsi que son domaine d'utilisation.
- Le phénomène d'adsorption et ses types ainsi que les facteurs influençant ce processus.
- Les métaux lourds et leur toxicité.

Le deuxième chapitre « Matériels et méthodes » comporte une illustration de la zone d'étude, et une explication du traitement des échantillons au laboratoire. Ce chapitre comporte aussi les modèles de la cinétique et des isothermes d'adsorption ainsi que les fonctions d'erreur.

Le troisième chapitre « Résultats et discussion » est réservé à la présentation et à la discussion de tous les résultats et graphes obtenus après l'application des modèles de la cinétique et des isothermes d'adsorption, ainsi que leur interprétation.

Enfin la « Conclusion » qui résume le manuscrit et porte l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités

I-1 La diatomite

I-1-1 Définition

La diatomite appelée aussi terre à diatomées est une roche sédimentaire légère siliceuse constituée de coquilles fortement poreuses, essentiellement de coquilles de Diatomées (Algues unicellulaires de taille comprise entre 10 et 15 μm ayant une coque fortement siliceuse).

Ce matériau chimiquement inerte présente un grand intérêt lié à ces propriétés : une très grande porosité et un grand pouvoir d'adsorption, cette matière première trouve donc différentes applications e développement durable et environnement. Bengueddach et al, 2010.

I-1-2 Composition chimique de la diatomite

La composition chimique établie par diverses analyses de cette matière première est donnée par le tableau 1. La diatomite naturelle est composée essentiellement de silice avec impuretés de type CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃.

Le CaO se distingue par une teneur élevée de l'ordre de 11%. Ce taux en CaO révèle une forte présence de carbonate de calcium qui contamine la surface et rend délicate l'utilisation de cette matière première dans certains domaines, en particulier la filtration des produits alimentaires. (Ait Gougam et Belghit, 2011).

Tableau 1 : Composition de la Diatomite Naturelle. (Ait Gougam et Belghit, 2011).

Composition Chimique (%)	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Diatomite naturelle (DN)	74,41	11,09	2,48	1,29	1,34	0,62	0,59	0,21

I-1-2-1 Caractérisation des carbonates de calcium présents dans la diatomite

Généralement, les sédiments riches en diatomées se trouvent associés avec les carbonates de calcium. L'analyse de la composition chimique par la fluorescence X a montré que les diatomites d'origine algérienne contiennent un taux très élevé en carbonates de calcium. (Ait Gougam et Belghit, 2011).

I-1-3 Structure et caractéristiques physico-chimiques de la diatomite

Les diatomites sont des adsorbants macroporeux, leurs surfaces spécifiques varient de 1 à quelques dizaines de m²/g avec une porosité de l'ordre de 70 % (Shekov et al, 2006).

La dimension des macropores avoisine 1 µm (Hassan et al, 1999 in Bensalem, 2010.).

La structure de la diatomite est relativement insoluble et non compressible forme une matrice poreuse de grande porosité permettant le passage du liquide en piégeant les particules en suspension.

I-1-3-1 Le réseau poreux d'un adsorbant

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau.

La classification des pores proposée par (Dubinin, 1979 in Manole Creanga, 2007 in Lahmer, 2010) et adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, et selon cette classification il existe trois catégories de pores :

- Les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- Les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- Les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption.

Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offert à l'adsorption. Alors que les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores

Tableau 2 : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1997 in Manole Creanga, 2007 in Lahmer, 2010).

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)
Micropores	< 2	0,2-0,6	400-900
Mésopores	2-50	0,02-0,1	20-200
Macropores	> 50	0,2-0,8	0,5-2

I-1-3-2 La surface spécifique :

La surface spécifique ou aire massique (en m^2/g) d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant, elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est uniquement la surface des parois des micropores. (Lahmer, 2010).

I-1-4 Domaine d'utilisation de la diatomite

La diatomite a des applications diverses en raison de sa structure poreuse particulière. Elle est répandue dans le monde entier comme matériel, adsorbants pour le traitement des eaux, à savoir l'élimination de l'uranium (Ayta, 1998) et la filtration de l'eau (Fulton, 2000 In Bensalem, 2010).

Comme elle est utilisée en tant que Support de chromatographie en phase gazeuse (Gavrichev et al, 1978 ; Vernon et al, 1980 In Bensalem, 2010).

Les recherches sur l'utilisation de la diatomite comme additif du ciment ont connue récemment une grande extension, grâce à son pouvoir d'augmenter la force et la dureté de ciment. (Stamatakis et al, 2003; Kastis et al, 2006; Bulent et al, 2008 In Bensalem, 2010).

D'autres applications comprennent l'élimination des contaminants microbiens, tels que les bactéries, protozoaires et virus, dans les systèmes d'eau publics, et la filtration du plasma sanguin humain. (Alali, 2006 In Bensalem, 2010).

L'application émergente de la diatomite comprend la transformation des produits pharmaceutiques et leur utilisation comme insecticide qui n'est pas toxique pour l'homme (Alali, 2006 In Bensalem, 2010).

I-1-5 La production de la diatomite en Algérie :

Le Sig dans la wilaya de mascara représente l'un des gisements de diatomite les plus importants en Algérie. Ce dernier est exploité par le groupe public ENOF. (Entreprise Nationale des Produits Miniers Non-Ferreux).

La production de la diatomite en Algérie s'avère en diminution puisqu'elle est passée de 2 979 tonnes en 2000 à 1 677 tonnes en 2008.

Cependant, La production de diatomite pour l'année 2009, s'est élevée à 1 847 tonnes en augmentation de 10,1% par rapport à l'année 2008.

Ainsi la demande de cette dernière est faible et elle est exprimée par les deux principaux clients utilisateurs, à savoir l'Entreprise de Production de Consommables & Dérivés Sidérurgiques, spa (CODESID) et la société Nationale des Tabacs et Allumettes (SNTA). (BILAN DES ACTIVITES MINIERES, 2008).

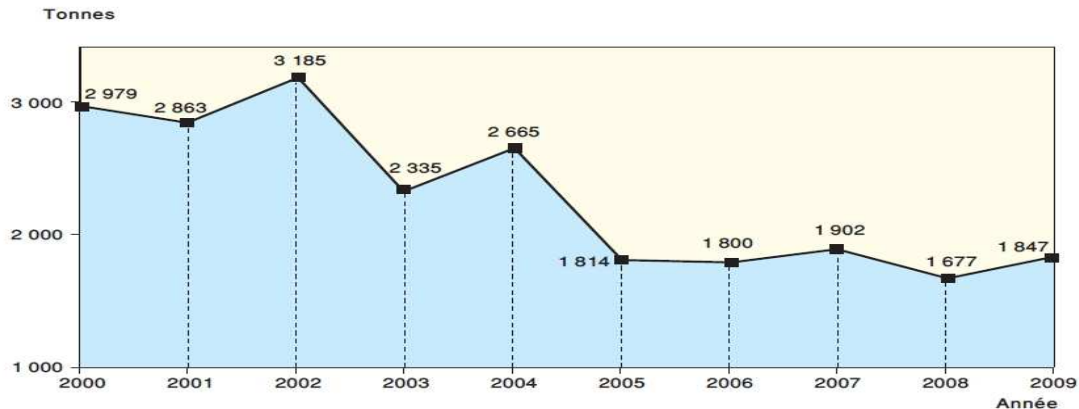


Figure 1: Evolution de la production de Kieselguhr : période 2000 -2009.

Source (Bilan des activités minières, 2008. Direction Générale des Mines, 2009).

I-2 L'adsorption

I-2-1 Principe

L'adsorption, en traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux (absorbants) de fixer à leur surface des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.), constituant les impuretés de l'eau à traiter. (Belaib, 2006).

Par définition l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des ions ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les ions adsorbés se détachent du substrat. (Deschamps et al, 2006).

I-2-2 Les types d'adsorption

I-2-2-1 La physisorption (l'adsorption physique)

Les liaisons mises en jeu sont des forces faibles de type van der Waals, correspondant à une énergie faible, généralement de l'ordre de (4 à 50 kJ.mol⁻¹). La barrière de potentiel à franchir pour obtenir la molécule physisorbée est faible (4 kJ.mol⁻¹ environ) et la molécule

adsorbée est dans un état structural très voisin de celle de la molécule non adsorbée. (Young et Growell, 1960 In Bensalem et Hamadouche, 2007).

La physisorption est non spécifique : il existe toujours une affinité entre le solide et le gaz.

Cette dernière décroît quand on augmente la température et devient nulle au voisinage de la température critique du gaz. En outre elle est facilement mise en évidence aux très basses températures car elle se caractérise par une réversibilité rapide : non seulement le fluide est adsorbé rapidement par le solide, mais il est désorbé aisément. (Kiselev, 1957 In Bensalem et Hamadouche, 2007).

I-2-2-2 La chimisorption (l'adsorption chimique)

Caractérisée par des liaisons chimiques de type covalent avec un caractère ionique plus ou moins prononcé. Les énergies mises en jeu sont du même ordre de grandeur que les chaleurs des réactions (de 50 à 400 kJ.mol⁻¹).

La chimisorption ne met en jeu qu'une couche monomoléculaire, car les forces adsorbant-adsorbant diminuent très rapidement avec la distance. En plus, elle est lente, sélective, et très sensible à la température : elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que celle de l'adsorption physique. (Bensalem et Hamadouche, 2007).

Tableau 3 : La différence entre adsorption chimique et adsorption physique. (El Bakouri, 2006).

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant/adsorbât)	Liaisons faibles (forces de van der waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50 kJ/mol	De 100 à 1000 kJ/mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

I-2-3 Les facteurs influençant l'adsorption des métaux

I-2-3-1 La température

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption, elle affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Comme l'adsorption est un phénomène exotherme, une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant. (Manole, 2007 in Lahmer, 2010).

D'après (Serpaus et al, 1994) une température entre 10 et 30°C n'a qu'un effet direct négligeable sur la mobilité des métaux. Mais, en présence de matière organique, elle peut avoir un rôle indirect, par exemple en augmentant sa dégradation, ce qui peut produire des substances acides et complexes. (Lions, 2004 in Lahmer, 2010).

I-2-3-2 La force ionique

Plus la force ionique est élevée, plus l'adsorption de l'élément par la matrice est faible, car son augmentation a pour effet d'accroître la solubilité des métaux (Alloway, 1995 in Lahmer, 2010).

La présence d'une forte teneur en sels tend en effet à diminuer la capacité d'adsorption de l'élément par le sédiment, en favorisant la formation de complexe d'une part, et la compétition pour les sites d'adsorption d'autre part. Cependant, l'augmentation de la concentration saline et l'existence de charges électriques peuvent provoquer l'abaissement de l'énergie répulsive d'interaction entre les particules, et ainsi permettre l'adsorption de l'élément. (Espiau, 1994 in Lahmer, 2010).

I-2-3-3 Le pH

La variation du pH du milieu est le facteur dont l'action sur la mobilité des métaux est la plus déterminante.

L'augmentation du pH contribue à la diminution du potentiel de surface, en diminuant la concurrence des protons par rapport aux ions métalliques, elle favorise ainsi leur fixation et/ou leur précipitation (Vukovic et Biscan, 1998 in Lahmer, 2010).

Ainsi un pH acide induit la dissolution des sels métalliques et peut même provoquer la destruction de la phase de rétention, l'abaissement du pH fournit également au milieu des protons dont la fixation est fortement compétitive sur les sites d'échange et de sorption (Pickering, 1986 in Hlavackova, 2005 in Lahmer, 2010), c'est ainsi qu'il diminue voire inhibe complètement la rétention des métaux lourds.

Les métaux lourds peuvent être remobilisés en cas de modification des conditions environnementales. Il existe un pH en dessous duquel les métaux sont brusquement relargués.

Ce pH est différent selon l'ion métallique considéré : pH 4 pour le plomb, pH 5 pour le cuivre, pH 5,5 pour le zinc et pH 6 pour le cadmium (Hornburg et Brunner, 1989 cités par Duchaufour, 1995 in Martinelli I, 1999).

I-2-4 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est définie comme étant la quantité maximale de soluté adsorbée par unité de poids d'adsorbant.

La capacité d'adsorption peut être, généralement exprimée par la relation suivante : (Gregory et Tzu-Yang, 1993 in Belaïb, 2006).

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (\text{éq 1})$$

Q : La capacité d'adsorption (mg/g),

C₀ : La concentration initiale de l'adsorbant (mg/l),

C_e : La concentration à l'équilibre en soluté dans la solution (mg/l),

V : Le volume de la solution (l),

m : La masse de l'adsorbant (g).

La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

On peut citer :

- ✓ La surface spécifique : elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées.
- ✓ La nature physico-chimique de la surface: la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc. conditionnera la nature des liaisons adsorbants/adsorbat;
- ✓ La taille et la forme des particules : des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant;
- ✓ Les caractéristiques de l'adsorbant conditionnent également la capacité d'adsorption, notamment sa taille moléculaire, sa solubilité dans l'eau, sa forme moléculaire, etc.
- ✓ La température et le pH de l'eau à traiter, éventuellement la présence d'autres substances dissoutes, etc., sont également des facteurs à prendre en compte lors de l'évaluation de la capacité d'adsorption. (Slejko et Dekker, 1985 in Belaïb, 2006).

I-3 les métaux lourds

Les métaux lourds sont des éléments naturels qui peuvent avoir une présence dans les trois états de notre environnement, l'air, l'eau et les sols (Miquel, 2001 in Belaïb, 2006). Principalement, ils proviennent de gisements où les réserves les plus importantes se trouvent dans les roches et/ou les sédiments océaniques.

I-3-1 Toxicité des métaux lourds

Du fait de leur toxicité, les métaux lourds peuvent constituer un élément perturbateur pour les écosystèmes (Alloway, 1995). Ils peuvent aussi constituer un réel problème de santé publique (Baize, 1997 in Lassabatere, 2002 in Lahmer, 2010). Et ce la à partir d'un certain seuil de contamination.

Tableau 4: Teneur critiques des sols en métaux lourds pour la croissance des végétaux, des animaux et la consommation humaine. (Singh, 1994 in Pagatto, 1999 in Lahmer, 2010).

Métal	Plomb	Zinc	Cuivre	Cadmium
Teneur critique (mg/kg de matière sèche)	200	400	100	8

En résumé, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils sont non dégradables au cours du temps ;
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques. (Duverneuil et al, 1997 In Belaïb, 2006).

I-3-2 Cas du plomb

Le plomb est un métal qui présente les caractéristiques suivantes:

Tableau 5: Les caractéristiques types du plomb.

symbole	N° atomique	Poids atomique	densité	Point de fusion	Point d'ébullition
Pb	82	207.2	11.34	327.43°C	1740°C

Il existe 20 isotopes, dont 16 sont radioactifs et 4 naturels: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb et ^{208}Pb . Ces isotopes peuvent, dans certains cas, être utilisés pour identifier les sources de plomb auxquelles la population est exposée (Rabinowitz, 1995 in Bensalem, 2010).

I-3-2-1 Sources du plomb :

Le plomb peut avoir diverses sources on peut citer :

Canalisation d'eau, bacs de batteries, peintures, additifs pour l'essence, pneus et carrosserie, eaux de ruissellement des voies de circulation, industrie métallurgique, incinération de déchets.

I-3-2-2 Le cycle du plomb

Le plomb d'origine naturelle entre dans le cycle géochimique des éléments constitutifs de la croûte terrestre (OMS, 1978) par des processus de désagrégation très lents. Le plomb contenu dans les minerais et les sols est libéré sous forme de poussières dans la biosphère, puis repasse dans les océans et les eaux superficielles (Rauzy et Danjou, 1996 In Bensalem, 2010).

Les aérosols issus des volcans, les aérosols marins, les feux de forêts contribuent aussi aux apports naturels du plomb dans l'environnement, et plus particulièrement à ceux des eaux douces superficielles (OMS, 1978 In Bensalem, 2010).

Le plomb d'origine industrielle et automobile rejeté dans les écosystèmes terrestres ou dans l'atmosphère s'inclut dans le cycle général de transfert des polluants vers le sol et dans l'eau. Toutes les poussières chargées de plomb qui sont rejetées dans l'atmosphère sont rabattues par le vent, la pluie ou la simple pesanteur, sur le sol, les eaux de surfaces et les océans.

Dans les écosystèmes terrestres, les particules du plomb qui se déposent à la surface du sol se mélangent aux couches superficielles et contaminent le sol. Le ruissellement des précipitations à la surface du sol entraîne une partie du plomb sous forme particulaire ou sous forme dissoute vers les rivières et les océans.

Dans les eaux douces, le plomb est associé aux matières organiques, pour passer ensuite dans les réseaux trophiques.

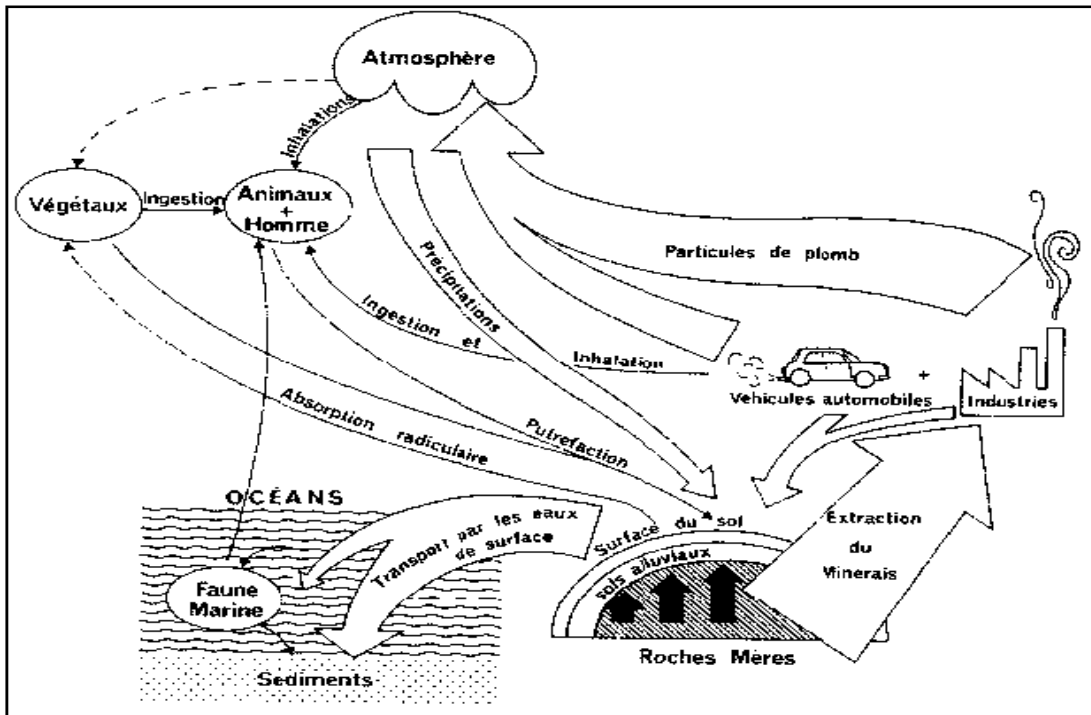


Figure 2 : Le cycle biogéochimique du plomb (Ramade, 1992 in Bensalem, 2010).

I-3-2-3 Toxicité par le plomb

Contrairement à d'autres métaux dont la présence en traces est nécessaire au bon fonctionnement de l'organisme (Fe, Mg, Cu, Zn...), le plomb n'intervient apparemment dans aucun mécanisme biologique. C'est un élément toxique cumulatif pour l'homme, la faune et la flore. (Colandini, 1997 in Lahmer, 2010).

Son action toxique était déjà bien connue des Romains. En effet, depuis l'antiquité, le plomb est largement utilisé dans les poteries vernissées et dans la fabrication des tuyauteries de distribution d'eau d'où de nombreuses intoxications d'origine hydrique comme le saturnisme.

L'intoxication plombique se traduit par des troubles cliniques, des anomalies biologiques et des altérations pathologiques variées. Les femmes enceintes, les nouveaux-nés, les enfants sont les groupes les plus vulnérables et les plus sensibles à l'action toxique du plomb.

Son mode de fonctionnement dans l'organisme est le suivant : les ions métalliques se fixent sur les globules rouges et sont alors stockés par le foie, les reins du fait de leur forte irrigation. (Glorennec et al, 2007 In Lahmer, 2010). Les intoxications plombiques se font par voie respiratoire, par voie alimentaire (ou par ingestion directe des sels plombiques) et par le biais du tabagisme (Ramade, 2000 In Lahmer, 2010).

De plus cet élément se concentre de manière irréversible tout au long de la chaîne alimentaire. (Glorennec et al, 2007 In Lahmer, 2010).

Chapitre II

Matériels

&

Méthodes

II-1 Situation géographique du site de prélèvement

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la valorisation des ressources marines non vivantes. Il porte sur l'exploitation des données effectuées par Monsieur Bensalem en 2010 dans le cadre d'un magister en sciences de la mer option pollution marine.

Ainsi, la récolte d'échantillon (diatomite) a été faite au niveau de la coupe de Sig

Cette dernière est située à 1,5 km au sud de la ville de Sig, à environ 43 km au nord-ouest de la wilaya de Mascara, à 30 km de la mer, et à environ 50 km au sud-est d'Oran.

Elle est traversée par l'Oued Sig (Mekerra), qui prend ses sources au Sud de la ville de Tlemcen, et passe par Sidi Bel Abbès.

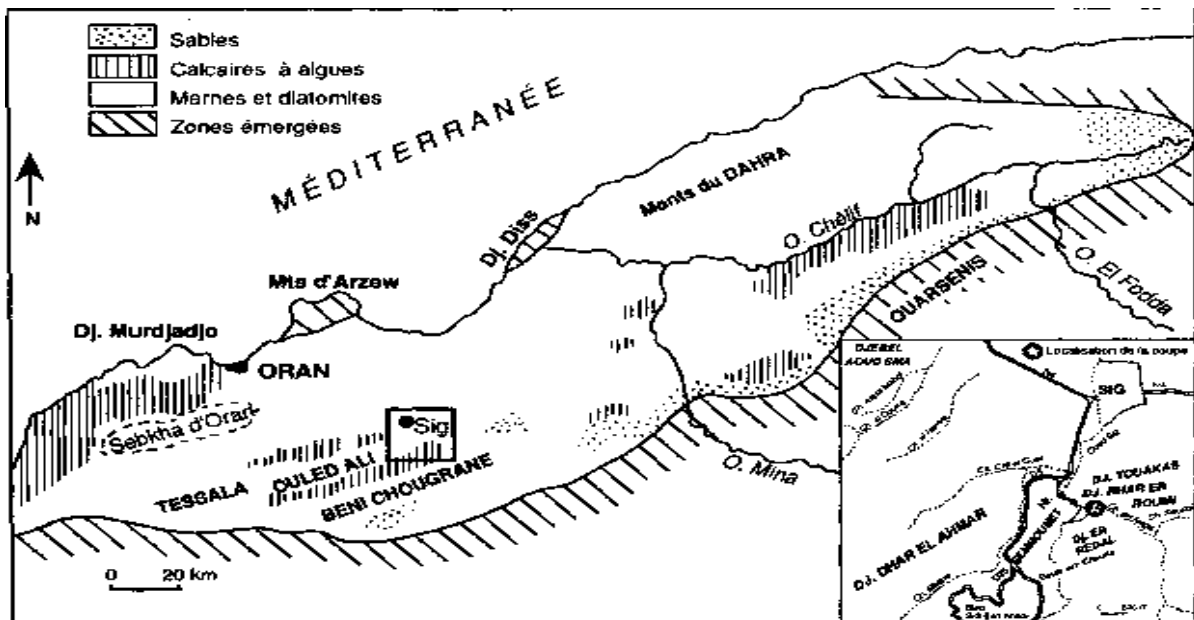


Figure 3: carte paléo écologique de la région de Sig. Bensalem, 2010.

II-2 Traitement des échantillons

Après le prélèvement, la diatomite échantillonnée a subi divers traitements qui mènent à la formation de trois matériaux différents :

II-2-1 Diatomite naturelle (DN)

Pour ce premier matériau, il subit un traitement qui consiste au broyage puis au tamisage de la diatomite. La fraction prédominante est comprise entre 40 et 60 μm .

Ce matériau sera appelé DN pour la suite de ce mémoire.



Figure 4 : Diatomite naturelle après tamisage.

II-2-2 Diatomite traitée (DT)

Le traitement de ce deuxième matériau consiste à mettre en contact la diatomite naturelle à raison de 10g de produit, dans 200 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique (0,5 N).

La réaction se déroule dans un ballon (à température constante), muni d'un réfrigérant, tout ça est déposé sur un agitateur magnétique pour assurer l'homogénéisation de la solution.

La durée de cette réaction est de 6 heures. Ce matériau sera appelé DT pour la suite de ce mémoire. (Hamdi et al.1998 In Bensalem, 2010).

II-2-3 La diatomite modifiée (DM)

La préparation de ce troisième composite se fait en mélangeant par imprégnation à sec dans un mortier, la diatomite naturelle avec un charbon de bois carbonisé à 400°C, et ce avec un rapport de 70/30 en masse. Le mélange est ensuite mis dans un four tubulaire à 850°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Après refroidissement, le mélange est mis dans un ballon à reflux avec de l'acide chlorhydrique à 0,5 N pendant 6 h. le matériau obtenu est lavé abondamment avec une eau bidistillée pour éliminer les chlorures en excès, puis sécher à l'étuve à 105°C et stocké dans un dessiccateur. Ce composite sera appelé DM pour la suite de ce mémoire. (Hamdi et al, 2001; Hadjar, 2007 in Bensalem, 2010).

II-3 Adsorption du pb²⁺ dans le milieu aqueux

Après avoir préparé les trois matériaux indiqués ci-dessus à savoir la DN, DT et la DM ces derniers vont subir de multiples expériences afin de déterminer la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que l'influence de la température sur le processus de l'adsorption.

II-3-1 Cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption, l'expérience consiste à mettre en contact dans différents Erlenmeyers fermés par du papier aluminium, et pendant des temps variables (allant de 15 à 360 min), une masse constante d'adsorbant (100 mg) avec un volume constant d'une solution du plomb (50 ml) de concentration initiale connue (100 mg/l).

Les différents Erlenmeyers sont placés dans un bain thermostaté à une température de (20°C), tout en assurant une agitation modérée de 120 tr/min.

Après chaque instant « t » un erlenmeyer est pris, afin de récupérer le surnageant après une filtration pour séparer la phase liquide de la phase solide, et analysé ensuite le filtrat par la spectrophotométrie d'absorption atomique.

Cette expérience est appliquée sur les trois matériaux.

La cinétique exprime alors la concentration éliminée par le matériau ou la concentration résiduelle de l'élément ou encore le pourcentage de l'élément éliminé en fonction du temps. (Bensalem, 2010).

II-3-2 Isothermes d'adsorption

Elle consiste à mettre en contact, pendant le temps d'équilibre déterminé par la cinétique d'adsorption, dans des Erlenmeyers un volume constant de solution de plomb (50ml) mais à des concentrations différentes et qui sont respectivement 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150 mg/l avec une masse constante de 100 mg d'adsorbant pour les trois matériaux utilisés, et cela à une température et pH donnés.

Les expériences d'adsorption du plomb ont été effectuées en régime statique. La solution contenant le Pb ionique est agitée en présence de l'adsorbant dans un bain thermostaté avec une vitesse d'agitation de 120 tr/min.

Une fois que l'adsorption est terminée, le contenu de l'Erlenmeyer est filtré afin de récupérer et ensuite analyser le surnageant par un spectrophotomètre d'adsorption atomique.

L'isotherme d'adsorption est un rapport entre la concentration dans la phase liquide et la quantité adsorbée par les adsorbants à une température et pH donnés. (Bensalem, 2010).

II-3-3 Effet de la température

Plusieurs facteurs influencent le phénomène d'adsorption, cependant dans notre cas on ne s'est intéressé qu'à l'effet de la température, qui est un paramètre thermodynamique régissant ce phénomène.

Pour cela et pour déterminer l'effet de la température sur l'adsorption, une série d'Erlenmeyers contenant un volume constant (50 ml) d'une solution de plomb à des concentrations différentes 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 120, 150 mg/l, et une masse de 100 mg d'adsorbant, est mise dans un bain thermostaté avec une agitation de 120 tr/min et pendant le temps d'équilibre déterminé par la cinétique d'adsorption, et ce la à des températures différentes à savoir 20, 30, et 40°C.

Le surnageant est ensuite récupéré par filtration, et analysé par spectrophotomètre d'absorption atomique.

Cette expérience est faite pour les trois matériaux : DN, DT, DM. (Bensalem, 2010).

II-4 Cinétique d'adsorption et ses modèles

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide, mais aussi de l'interaction adsorbant/ adsorbat.

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

De plus les isothermes n'ont de sens que si l'équilibre est atteint, et leur obtention nécessite donc la détermination préalable de la cinétique d'adsorption. (Lahmer, 2010).

II-4-1 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétiques ont été proposés pour expliquer le mécanisme de sorption d'un soluté présent dans une solution aqueuse sur un adsorbant.

Parmi les modèles largement utilisés, on cite le modèle pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre. (Lagergren, 1898 ; Ho et McKay, 2000 in Lahmer, 2010).

Dans la plupart des études cinétiques, ces deux modèles ont communément été employés, il a souvent été démontré que l'un des deux est toujours meilleur que l'autre d'après les coefficients de corrélation respectivement obtenus (Rudzinski et Plazinski, 2006 in Lahmer, 2010).

II-4-1-1 Modèle du pseudo-premier ordre :

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et la quantité Q_t adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est réversible (Calvet, 2003 in Errais, 2011)

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen (Allen, 1989 in Errais, 2011).

La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{éq 2})$$

Avec :

Q_e : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

Q_t : la quantité d'adsorbat adsorbée au temps t (mg / g),

t : le temps de contact (min)

K_1 : la constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).

La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial ($t=0$) et l'instant t , $Q=Q_t$

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (\text{éq 3})$$

Il est aussi possible de déterminer la quantité adsorbée théorique à l'instant t en utilisant l'équation suivante : (Osnick, 2009).

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t})$$

(éq 4)

II-4-1-2 Modèle du pseudo-second ordre

L'équation du second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant (HO et Mckay, 1998 in Errais, 2011).

Ce modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser les cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2$$

(éq 5)

Sa forme linéaire utilisée est la suivante:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$$

(éq 6)

Où :

K_2 : est la constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo- second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Q_e : quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g)

Q_t : est la quantité adsorbée à temps t, (mg / g).

t : le temps (min).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (Q_e) et la constante du pseudo-second ordre K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/Q_t en fonction de t.

L'équation suivante permet de déterminer la quantité théorique adsorbée à l'instant t . (Osnick, 2009).

$$Q_t = \frac{Q_e^2 K_2 t}{1 + (Q_e K_2 t)} \quad (\text{éq 7})$$

II-5 Isothermes d'adsorption

Une isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée (Q) en fonction de la concentration (C) à température constante (Scacchi et al, 1996 in El Bakour, 2006). L'allure des isotherme d'adsorption à une température donnée dépend des interactions adsorbant/adsorbé et en particulier des propriétés physico-chimique de l'espèce adsorbée et de la nature de l'adsorbant.

II-5-1 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de LANGMUIR et de FREUNDLICH car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbé. (Lahmer, 2010).

II-5-2 Modèles à deux paramètres

II-5-2-1 Modèle de LANGMUIR

Le modèle de LANGMUIR (1918), initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type L en phase aqueuse. (Voir annexe 3). Sa théorie repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécule de gaz sur une surface plane, où il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement « bombardées » sur la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place (Do, 1998 in Maole Creanga, 2007 in Lahmer, 2010).

Matériels et méthodes

Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents "surface d'adsorption homogène" ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche où une seule couche de molécules peut se former ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir est exprimée par :

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{éq 8})$$

Après linéarisation on obtient:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_{max}} \quad (\text{éq 9})$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} \cdot C_e + \frac{1}{Q_{max} \cdot b} \quad (\text{éq 10})$$

Q_e : quantité de soluté adsorbée en (mg/g)

Q_{max} : capacité maximale d'adsorption (mg/g)

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l)

b : constante relative à l'énergie d'adsorption. (Bensalem, 2007).

La représentation de $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ permet de vérifier le modèle.

De la pente et de l'ordonné à l'origine on déduit la valeur des paramètres Q_{max} et b .

Q_{max} est la quantité maximale d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption.

La constante de LANGMUIR b , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

II-5-2-2 Modèle de FREUNDLICH

Le modèle de FREUNDLICH(1926) est un modèle semi empirique qui ne repose sur aucune théorie particulière, il permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption sont énergiquement différents).

Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations. (Lahmer, 2010).

L'isotherme de Freundlich est souvent un bon modèle particulièrement pour l'adsorption dans le Liquide. (Freundlich, 1906).

L'équation de Freundlich est exprimée par la relation suivante :

$$Q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (\text{éq 11})$$

Après linéarisation on obtient:

$$\ln Q_e = \ln(K_f) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \quad (\text{éq 12})$$

K_f : la constante de Freundlich

n : le coefficient de Freundlich

La constante de FRUNDLICH (K_f) traduit le pouvoir adsorbant, plus la valeur de K_f est élevée, plus l'adsorption est importante. (Freundlich, 1907 in El Bakour, 2006).

K_f et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat.

et $1/n$ indique l'intensité de la réaction.

Les valeurs du paramètre d'intensité $1/n$ indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- ✓ Lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- ✓ Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente, et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- ✓ Et lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue (Hasnain, 2007 in Errais, 2011).

II-5-2-3 Isotherme de Tempkin

L'isotherme de Tempkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbé.

L'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface. L'isotherme de Tempkin est exprimée sous la forme (Kavitha et al, 2007 in Hadj Salah, 2012) :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (\text{éq 13})$$

La forme linéaire est la suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln C_e \quad (\text{éq 14})$$

Avec :

Q_e : quantité de soluté adsorbée en (mg/g)

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l)

(RT/b_T) : la constante de Tempkin relative à la chaleur de sorption (J/mol), et

A_T : la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale (Lg^{-1}).

II-5-2 -4 Isotherme de Dubinin-Raduskevich

Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Radushkevich en 1947 (Kavitha et al, 2007, Ozcan et al, 2005, Ozcan et al, 2006 in Hadj Salah, 2012).

Elle suppose une surface hétérogène. Cette équation est utilisée pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption (Horsfall Jnr et al, 2005 in Hadj Salah, 2012).

L'équation est exprimée comme suit :

$$Q_e = Q_s \exp(-K_{ad}\varepsilon^2) \quad (\text{éq 15})$$

L'équation peut être linéarisée sous forme :

$$\ln(Q_e) = \ln(Q_s) + K_{ad}\varepsilon^2 \quad (\text{éq 16})$$

Avec :

Q_e : quantité de soluté adsorbée en (mg/g).

Q_s , la capacité maximale théorique d'adsorbant adsorbé à la surface du solide (mg/g).

K_{ad} : Constante de Dubinin-Raduskevich qui représente l'adsorption de la molécule sur l'adsorbant suite à son transfert depuis la solution (mol^2/kJ^2).

ε : Le potentiel de Polanyi correspondant à :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + (1/C_e)) \quad (\text{éq 17})$$

II-5-3 Modèles à trois paramètres

La plupart de ces modèles étant dérivés des modèles simples de Langmuir et de Freundlich. Les modèles à trois paramètres ont été développés pour améliorer la simulation des isothermes d'adsorption par rapport aux modèles à deux paramètres. (Bekkouche, 2012).

II- 5-3-1 Modèle de REDLICH-PETERSON

C'est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est applicable sur une large gamme de concentration.

C'est une équation empirique développée par Redlich-Peterson pour améliorer l'adaptation par l'équation de Langmuir et Freundlich (Moza et al, 2009 et ragain et al, 2001 in Bekkouche, 2012).

Il est largement utilisé comme étant un compromis entre le modèle de Freundlich et Langmuir, ce modèle s'approche du modèle de Freundlich pour les fortes concentrations et de l'équation de Langmuir pour les faibles concentrations (Lin et al, 2000, Augugliaro et al, 2006, Davydov et al, 2001).

Dans la publication initiale (Redlich et Peterson, 1959), le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme (Srivastava *et al*, 2006, Kumar *et al*, 2007, NCIBI, 2007 ; Hamadaoui et Naffrechoux, 2007 in Ferhat, 2012) :

$$Q_e = \frac{A * C_e}{1 + K_L * C_e^n} \quad (\text{éq 18})$$

Tel que :

A et K_L , constantes de Redlich-Peterson.

D'après Hinz (2001) et Limousin *et al.* (2007), ce modèle peut s'écrire encore :

$$\frac{Q_e}{Q_n} = \theta = \frac{K_L * C_e}{1 + (K_L C_e)^n} \quad (\text{éq 19})$$

K_L , constante de Langmuir (en L.mg⁻¹) correspondant à A/q_m du modèle précédent n, coefficient (de type "n" de Freundlich) compris entre 0 et 1.

Plusieurs formes de linéarisation sont possibles :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_n} + \frac{K_L^{(n-1)}}{Q_n} (C_e^n). \quad (\text{éq 20})$$

Une autre forme possible de linéarisation est d'introduire les valeurs de K_L et de q_m de Langmuir et de tracer :

$$\ln \left(\frac{K_L * q_m * C_e}{Q_e} - 1 \right) = \ln K_L + n \ln C_e \quad (\text{éq 21})$$

II-6 Les fonctions d'erreur

II-6-1 The sum of the squares of the errors (ERRSQ)

C'est la fonction d'erreur la plus couramment utilisée (Ng et al, 2003).

La méthode de la somme des carrés des erreurs peut être représentée par l'équation suivante:

$$\sum_{i=1}^n (Q_{e\text{ calc}} - Q_{e\text{ mes}})_i^2 \quad (\text{éq 22})$$

II-6-2 The hybrid fractional error function (HYBRID)

Cette fonction d'erreur a été développée par les auteurs, afin d'améliorer l'ajustement de la somme des carrés des erreurs de faibles concentrations en le divisant par la valeur mesurée.

Il comprend également le nombre de points de données « n » moins le nombre de paramètres « p » de l'équation de l'isotherme comme diviseur. (Ng et al, 2003).

Cette équation s'écrit comme suit :

$$\frac{100}{n-p} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(Q_{e\text{ mes}} - Q_{e\text{ cal}})^2}{Q_{e\text{ mes}}} \right]_i \quad (\text{éq 23})$$

II-6-3 Marquardt's percent standard deviation (MPSD)

Cette fonction d'erreur (Marquardt, 1963) a été utilisée précédemment par un certain nombre de chercheurs dans le domaine (Seidel et Gelbin, 1988). (Ng et al, 2003).

Elle s'écrit comme suit :

$$100 \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_{e\text{ mes}} - Q_{e\text{ cal}}}{Q_{e\text{ mes}}} \right)_i^2} \quad (\text{éq 24})$$

II-6-4 The average relative error (ARE)

Cette fonction d'erreur (Kapoor et Yang, 1989) tente à minimiser la distribution de l'erreur fractionnaire entre toute la gamme de concentration. (Ng et al, 2003).

Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_{e\text{ cat}} - Q_{e\text{ mes}}}{Q_{e\text{ mes}}} \right|_i \quad (\text{éq 25})$$

II-6-5 The sum of the absolute errors (EABS)

Cette approche est similaire à la somme des carrés des les erreurs. (Ng et al, 2003).
Elle s'écrit comme suit :

$$\sum_{i=1}^n |Q_{e\text{ cat}} - Q_{e\text{ mes}}|_i \quad (\text{éq 26})$$

Chapitre III

Résultats

&

Discussion

III-1 La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps de contact, temps suffisant pour atteindre l'équilibre entre la quantité d'ions Pb^{2+} adsorbés sur le matériau solide et la quantité des ions restants dans la solution du plomb.

Cela est exprimé dans la figure ci-dessous.

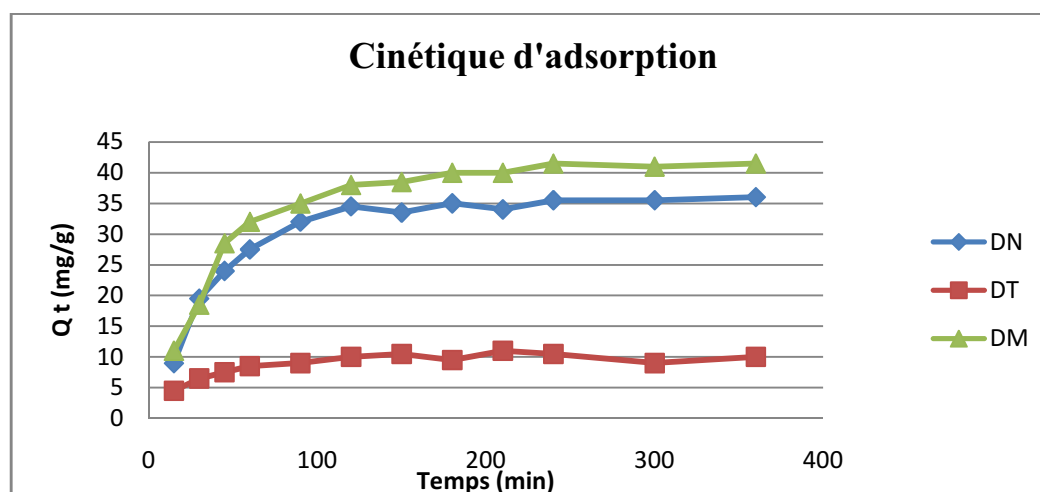


Figure 5: La cinétique d'adsorption du Pb sur la DN, DT, DM à 20°C.

Selon cette figure la cinétique d'adsorption du plomb sur les trois matériaux suit la même allure mais à des quantités d'adsorption différentes.

On constate que la cinétique d'adsorption est rapide pendant les premières minutes, puis elle tend à devenir stable pour former un palier où l'adsorption devient constante. A ce niveau là, il se forme un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption, et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes.

Cela peut avoir comme explication que la cinétique d'adsorption rapide pendant les premières minutes de réaction, peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certains temps (Dinçer et al, 2007; Yaneva et al, 2006; Belkacem et al, 2009 in Bensalem, 2010).

Le tracé de la quantité d'ions Pb^{2+} adsorbés (Q_t) à l'instant (t) en fonction du temps permet aussi d'estimer le temps d'équilibre.

Ce dernier est d'environ deux heures pour la DN et la DT où la pente devient nulle, par contre il est estimé de 3 heures pour la DM, à partir duquel la cinétique d'adsorption commence à former un palier.

La DM représente le matériau ayant la capacité d'adsorption la plus importante, puisque la quantité des ions Pb^{2+} adsorbée a atteint les 80%, ainsi elle se caractérise par une adsorption

Résultats et discussion

très rapide, 64% de la quantité d'ions adsorbée pendant les 60 premières minutes. (Voir figure 6).

Cela est expliqué par la carbonisation que la surface de la diatomite a subie lors de sa modification passant donc d'un matériau hydrophile à un matériau hydrophobe, et rendant la surface carbonée de la diatomite, inerte vis-à-vis de l'eau à cause de l'apolarité du carbone saturé.

Ce qui épargne les ions de plomb de rentrer en compétition avec les molécules d'eau.

Par contre, et selon la même figure on constate que la DT représente le matériau ayant la capacité d'adsorption la plus faible, puisque seulement 22% des ions Pb^{2+} sont adsorbés.

En effet, le traitement effectué sur cette diatomite a permis d'extraire les carbonates alcalins et alcalino-terreux de la diatomite naturelle et provoquer la polarisation de la surface par l'apparition d'une grande densité en groupements silanols en surface de la diatomite ce qui va engendrer une forte adsorption des molécules d'eau. (Bensalem, 2010).

La surface de la DT se trouve donc saturée en molécules d'eau qui rentrent en compétition avec les ions de plomb, ce qui engendre une minimisation de l'adsorption de ces derniers.

Il résulte que la faible quantité éliminée en plomb est due à une absorption dans la matrice poreuse loin du phénomène d'adsorption. Le relargage des ions plomb dans cette situation est fortement prononcé. (Bensalem, 2010).

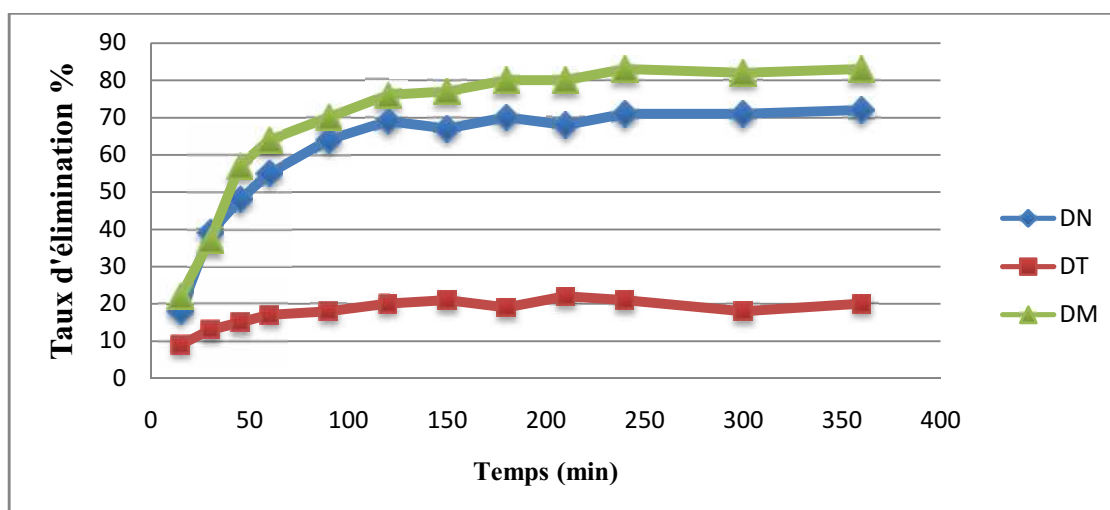


Figure 6: Le taux d'élimination du plomb par la DN, DT, DM à une température de 20°C.

III-2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour déterminer les constantes de vitesses d'adsorption, les données cinétiques sont analysées en utilisant les deux modèles cinétiques indiqués déjà dans la partie matériels et méthode, à savoir le modèle du pseudo-premier ordre proposé par Lagergren, et celui du pseudo-second ordre de Ho et Mc Kay. Le modèle le plus représentatif des données est choisi sur la base du coefficient de corrélation R^2 .

- Pour le modèle du pseudo-premier ordre (Eq 2), les R^2 ont été déterminés à partir du graphe de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps (t).
- Pour le modèle du pseudo-second ordre (Eq 5), la représentation de t/Q_t en fonction du temps (t) a permis aussi la détermination des R^2 .

III-2-1 Modèle pseudo-premier ordre :

La constante de ce modèle (à savoir la constante de vitesse d'adsorption K_1), le coefficient de corrélation R^2 ainsi que la capacité d'adsorption mesurée et théorique de chaque matériau, sont indiqués dans le tableau 6.

Les constantes de vitesse d'adsorption du plomb par les trois matériaux sont obtenues graphiquement par la droite de corrélation $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps (t). (Voir figures 26, 27, 28 Annexe 1).

Tableau 6: Paramètres obtenus selon le modèle pseudo-premier ordre de l'adsorption du Pb par la DN, DT et DM à 20° C.

Les matériaux	Cinétique du pseudo-premier ordre			
	K_1	R^2	Q_e mesuré	Q_e théorique
DN	0,0299	0,995	34,5	0,025
DT	0,023	0,971	10	0,141
DM	0,0207	0,979	40	0,027

Selon les valeurs obtenues dans le tableau 6, on constate que la quantité adsorbée mesurée des ions de plomb est très loin de la quantité adsorbée théorique, malgré les forts coefficients de corrélation qui sont de l'ordre de 0,99 et 0,97.

Cela indique que ce paramètre n'est pas toujours une bonne référence pour montrer la fiabilité ou la non fiabilité du modèle. C'est pour cela qu'on s'intéresse à l'application des fonctions d'erreur indiquées dans la partie matériels et méthodes et dont les résultats sont mentionnés sur le tableau 13.

Résultats et discussion

Cela nous mène à dire que le modèle de la cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre ne convient pas à l'adsorption des ions Pb^{2+} par la diatomite.

III-2-2 Modèle pseudo-second ordre :

Les constantes de ce modèle (à savoir la constante de vitesse d'adsorption K_2), le coefficient de corrélation R^2 ainsi que la capacité d'adsorption mesurée et théorique pour chaque matériau sont indiqués dans le tableau 7 :

La pente de la courbe linéaire de t/Q_t en fonction du temps (t) de ce modèle nous a permis de déterminer la constante de vitesse K_2 du pseudo-second ordre. (Voir figures 29, 30, 31 Annexe 1)

Ainsi, il est possible de calculer la grandeur de la vitesse initiale d'adsorption « h » (mg/g.min) par l'équation suivante (Ferhat, 2012) :

$$h = K_2 Q_e^2 \quad (\text{éq 27})$$

Tableau 7: Paramètres obtenus selon le modèle pseudo-premier ordre de l'adsorption du Pb sur la DN, DT et DM à 20° C.

Les matériaux	Cinétique du pseudo-second ordre				
	K_2	R^2	Q_e mesuré	Q_e théorique	h
DN	0,0008	0,994	36	40	1,328
DT	0,0083	0,983	11	10,412	0,895
DM	0,0006	0,995	41,5	47,619	1,383

Les résultats obtenus en appliquant le modèle pseudo-second ordre, montrent que ce modèle convient mieux à l'adsorption des ions Pb^{2+} par la diatomite, cela est constaté par la valeur de Q_e mesurée et Q_e théorique qui se rapprochent, ainsi que les forts coefficients de corrélation (0,99 et 0,98)

Ainsi les valeurs de la vitesse initiales d'adsorption (h) montrent clairement que la DM se caractérise par une adsorption rapide suivie par la DN, la vitesse initiale d'adsorption de chaque matériau s'accorde avec la capacité d'adsorption obtenue par ce modèle. Celles-ci décroissent dans le sens suivant :

$$h_{DM} > h_{DN} > h_{DT}$$

$$Q_{e\ DM} > Q_{e\ DN} > Q_{e\ DT}$$

Résultats et discussion

Certains auteurs montrent, que le modèle de pseudo-second ordre est beaucoup plus adapté que le modèle de pseudo-premier ordre (Al-Futaisi et al. 2007; Tseng et al. 2005 in Bensalem, 2010).

Par ailleurs, d'après Feng et al, 2009 , le modèle pseudo-second ordre est bien adapté pour ce type de système constitué d'adsorbants extrêmement divisés en contact avec un adsorbant de poids moléculaire assez élevé (plomb) (Feng et al, 2009 in Bensalem, 2010).

III-3 Effet de la température sur l'adsorption

Les figures ci-dessus représentent les isothermes d'adsorption des ions de plomb sur les différents matériaux DN, DT, DM à différentes températures 20, 30 et 40 °C.

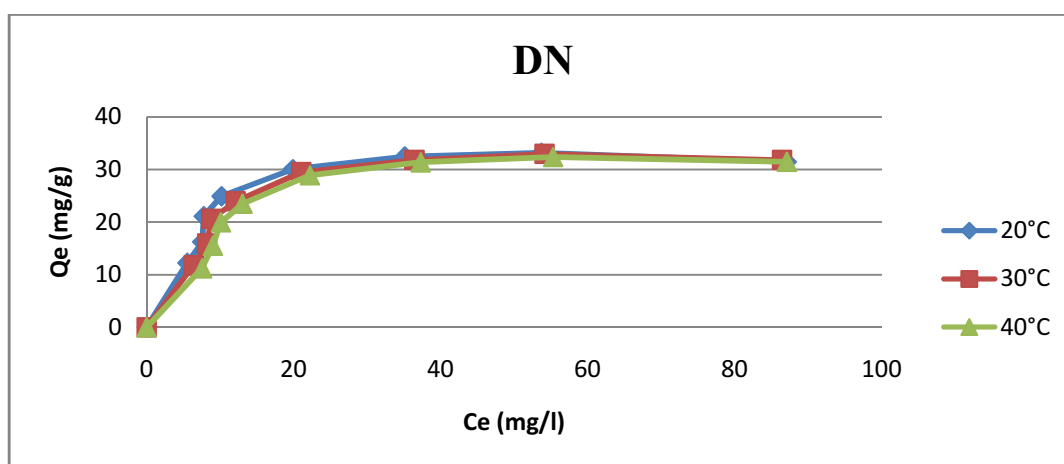


Figure 7 : Isothermes d'adsorption du plomb sur la DN à des températures de 20, 30 et 40°C et à pH de la solution.

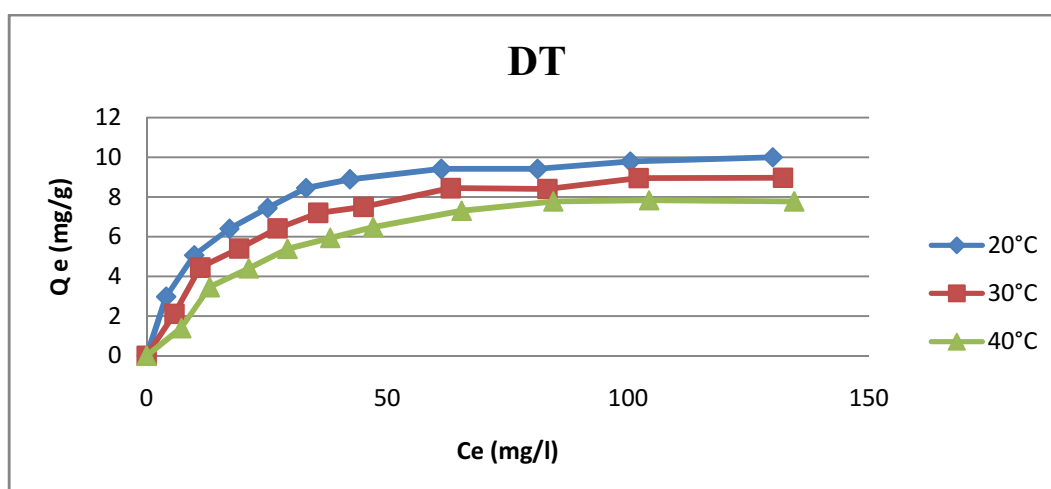


Figure 8 : Isothermes d'adsorption du plomb sur la DT à des températures de 20, 30 et 40°C et à pH de la solution.

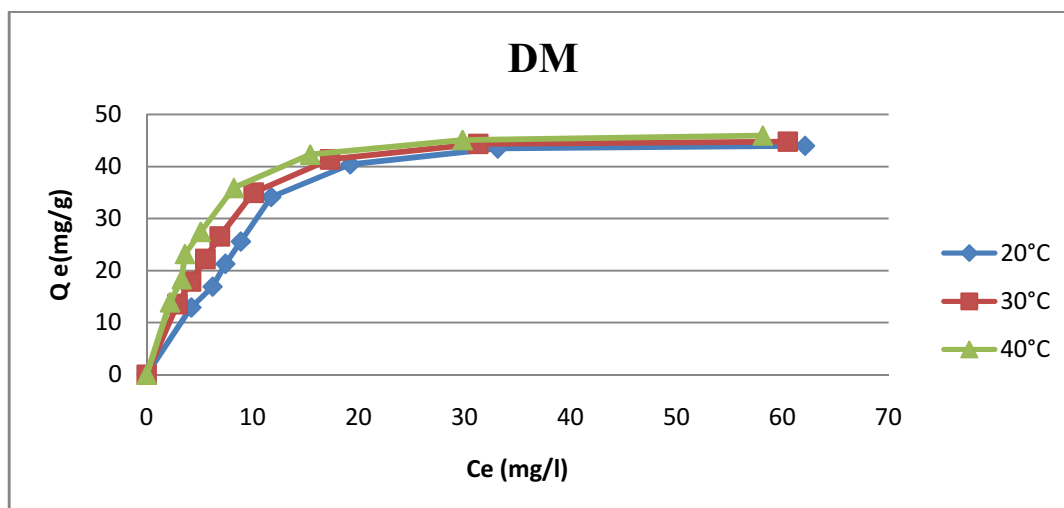


Figure 9: Isothermes d'adsorption du plomb sur la DM à des températures de 20, 30 et 40°C et à pH de la solution.

D'après ces figures et pour chacun des matériaux, les isothermes d'adsorption ont la même allure, mais la capacité d'adsorption du plomb diffère selon la température.

Celle-ci tend à diminuer lorsque la température augmente pour la DN et la DT. Cet effet est inversé dans le cas de la DM.

Selon les résultats obtenus, la température a un faible effet sur la rétention des ions du plomb par la diatomite, puisque les capacités d'adsorption se rapprochent à température différentes.

Selon (Serpaud *et al*, 1994) entre 10 et 30°C, la température n'a qu'un effet direct négligeable sur la mobilité des métaux lourds.

III-4 Isothermes d'adsorption

Pour exprimer la relation existante entre le matériau adsorbant « Diatomite » et l'adsorbat « les ions métalliques » il est nécessaire de tracer la courbe représentant la quantité d'ions de plomb adsorbée.

Résultats et discussion

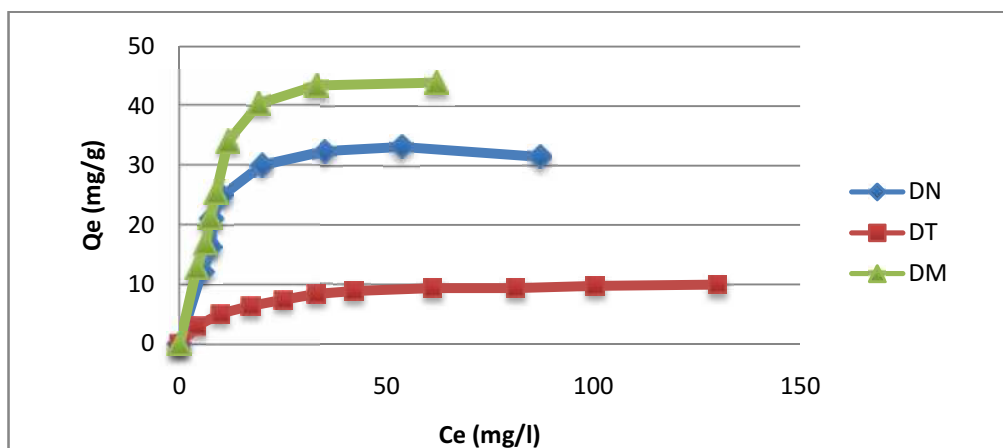


Figure 10: isotherme d'adsorption du plomb sur les trois matériaux DN, DT, DM à une température de 20°C.

La figure ci-dessus représente les isothermes d'adsorption du plomb sur les trois matériaux à une température de 20°C.

Ces isothermes d'adsorption représentent une allure de type L (selon la classification de Giles et al, 1960) (Voir Annexe 3), Caractérisée par une forte augmentation dans la quantité adsorbée pour les faibles concentrations en plomb, suivie ensuite d'un état stationnaire.

III-4-1 Modélisation des isothermes d'adsorption

A- Les modèles à deux paramètres

III-4-1-1 Le modèle de Langmuir

Le tracé des courbes $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$ nous a permis de déterminer les constantes du Modèle de Langmuir à savoir Q_{max} et b . (Voir figures 32, 33, 34 Annexe 2).

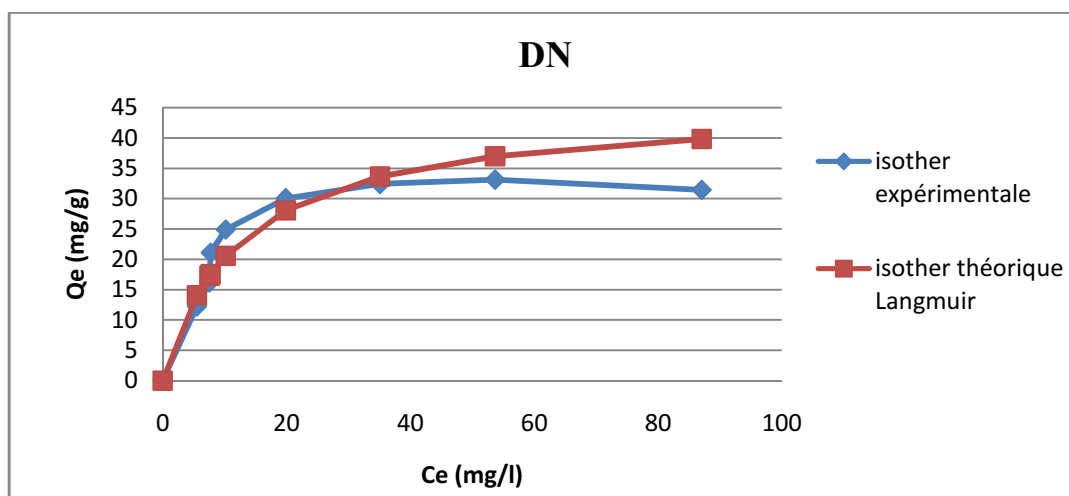


Figure 11: Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DN à 20°C selon le modèle de Langmuir.

Résultats et discussion

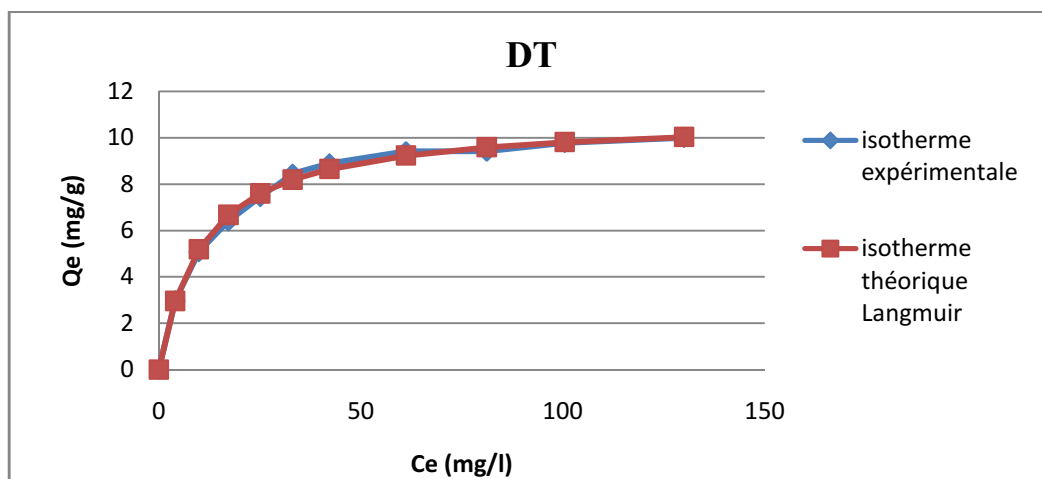


Figure 12: Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DT à 20°C selon le modèle de Langmuir.

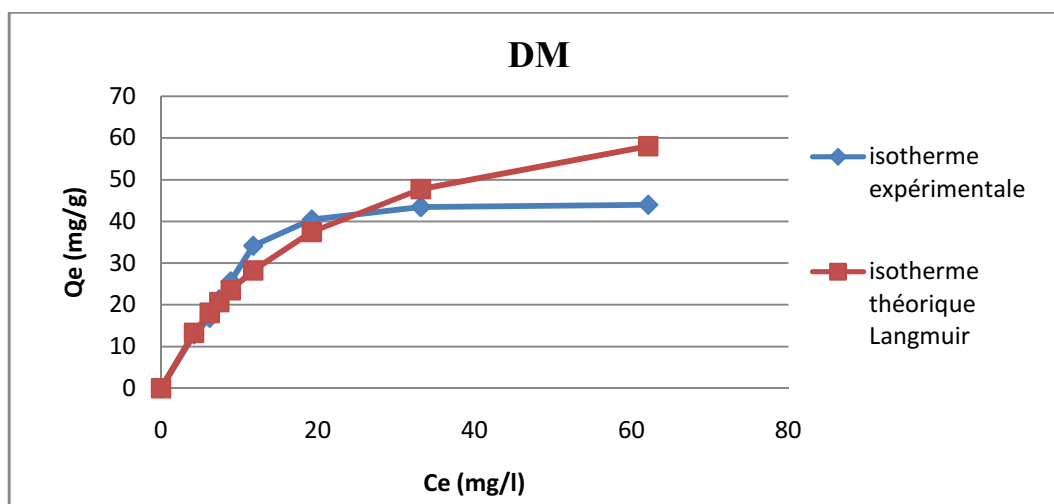


Figure 13: Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DM à 20°C selon le modèle de Langmuir.

Les constantes du Modèle de Langmuir ainsi que le coefficient de corrélation correspondant à chaque matériau et à chaque température sont mentionnés dans le tableau 8.

En se basant sur les figures représentant les isothermes expérimentales et les isothermes théoriques, on voit que le modèle de Langmuir ajuste bien l'adsorption du plomb notamment sur la DT où le R^2 est de 0.997 supérieur à celui de la DN et la DM qui sont respectivement de 0,853 et 0,960 à une température de 20°C, ainsi les deux isothermes expérimentale et théorique sont totalement confondues.

Résultats et discussion

Ainsi, les quantités maximales d'adsorption du plomb indiquent que la DM est le matériau ayant la plus grande capacité d'adsorption avec une quantité de 76,92 mg/g.

Tableau 8: Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb sur la DN, DT, DM selon le modèle de Langmuir à 20, 30, 40 °C.

		Langmuir		
Matériau	DN	Q_{max} (mg/g)	b (l/g)	R²
Température °C	20	45,45	0,006	0,853
	30	45,45	0,006	1
	40	50	0,049	0,837
Matériau	DT	Q_{max} (mg/g)	b (l/g)	R²
Température °C	20	10,87	0,092	0,997
	30	12,05	0,039	0,969
	40	16,67	0,014	0,938
Matériau	DM	Q_{max} (mg/g)	b (l/g)	R²
Température °C	20	76,92	0,049	0,960
	30	66,67	0,091	0,984
	40	62,5	0,139	0,966

Dans ce modèle, il est supposé qu'une fois un ion métallique occupe un site, aucune sorption complémentaires ne peut avoir lieu. Cela suggère que tous les sites de liaison sont énergétiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les ions adsorbés à la surface. (Riaza et al. 2009 in Bensalem, 2011).

III-4-1-2 Modèle de Freundlich

Le tracé des courbes $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ nous a permis de déterminer les constantes du Modèle de Freundlich à savoir n et K_f . (Voir figure 35, 36, 37 Annexe 2).

Les constantes du Modèle de Freundlich ainsi que le coefficient de corrélation correspondant à chaque Matériau et à chaque température sont mentionnés dans le tableau 9.

Les valeurs de la constante K_f indiquées dans le tableau 9, montrent que le pouvoir adsorbant et plus important pour la DM et la DN (entre 7,531 et 13,585) par rapport à la DT (1,331 et 2,277).

Résultats et discussion

Pour les valeurs de coefficients de corrélation (R^2) obtenus sont de l'ordre de 0,7 et 0,8 inférieurs par rapport à ceux obtenus par le modèle de Langmuir indiquant que ce modèle n'ajuste pas les valeurs expérimentales, cela peut se voir aussi sur les graphes 14, 15 et 16 où les isothermes théoriques ne présentent pas une nette ressemblance avec les isothermes expérimentales comme celles de Langmuir.

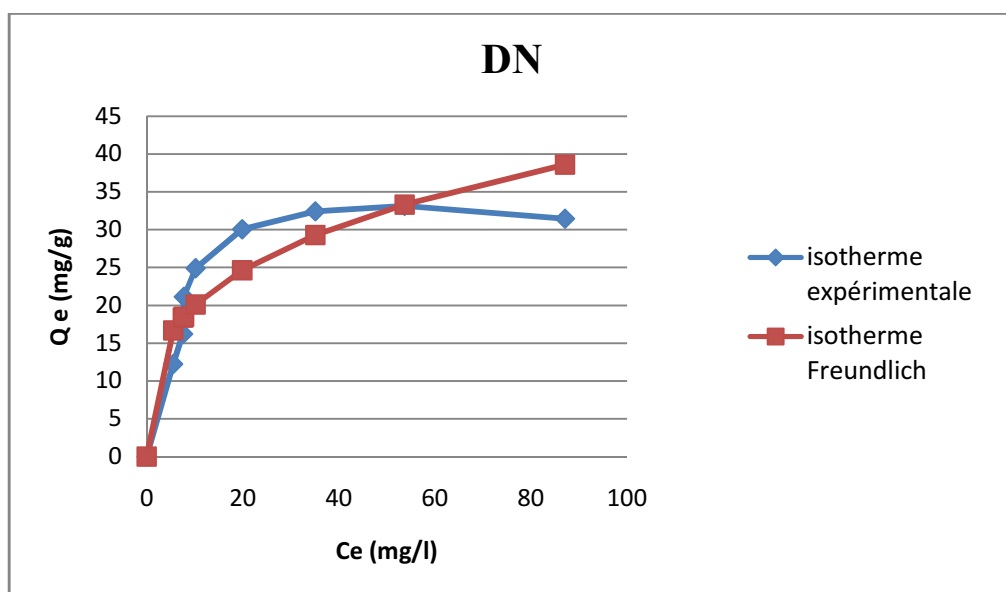


Figure 14: Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DN à 20°C selon le modèle de Freundlich.

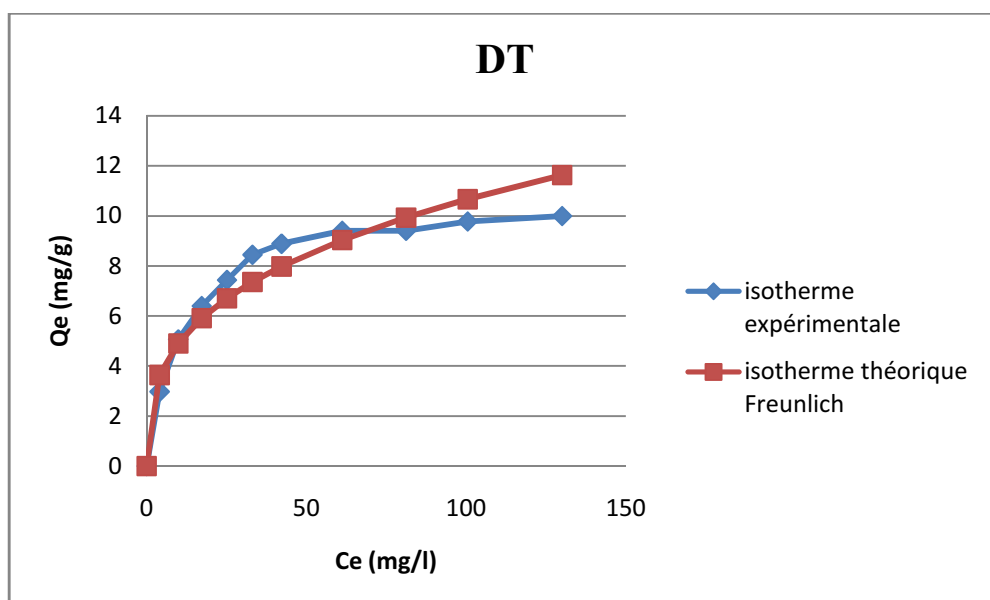


Figure 15: Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la D à 20°C selon le modèle de Freundlich.

Résultats et discussion

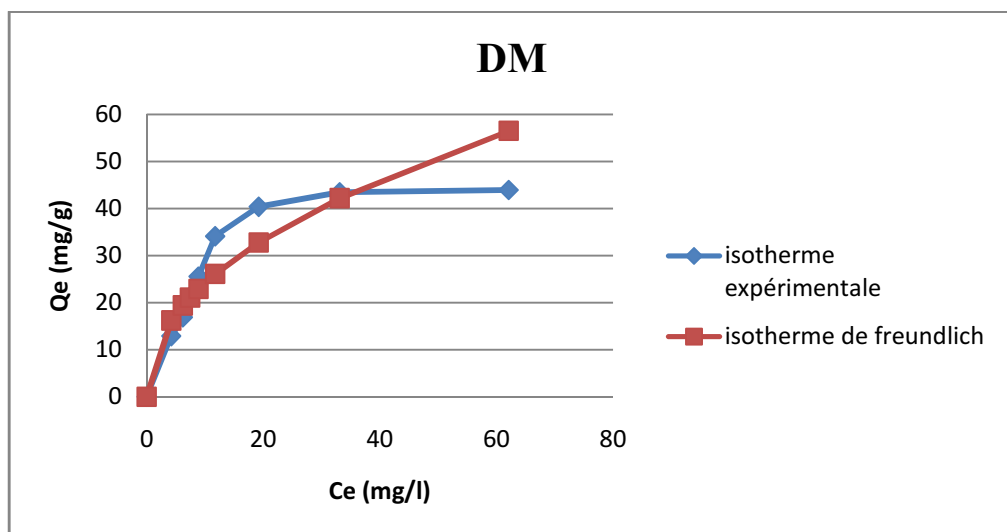


Figure 16: Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DM à 20°C selon le modèle de Freundlich.

Tableau 9: Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb sur la DN, DT, DM selon le modèle de Freundlich à 20, 30, 40 °C.

		Freundlich		
Matériau	DN	Kf	n	R ²
Température °C	20	9,924	3,289	0,717
	30	9,924	3,289	0,75
	40	7,531	2,740	0,739
Matériau	DT	Kf	n	R ²
Température °C	20	2,277	2,985	0,906
	30	1,413	2,404	0,87
	40	1,331	1,890	0,852
Matériau	DM	Kf	n	R ²
Température °C	20	8,314	2,155	0,825
	30	11,056	2,513	0,850
	40	13,585	2,833	0,835

III-4-1-3 Modèle de Tempkin

Le tracé des courbes Q_e en fonction de $\ln C_e$ nous a permis de déterminer les constantes du Modèle de Tempkin à savoir A_T et b_T . (Voir figures 38, 39, 40 Annexe 2).

Les constantes du Modèle de Tempkin ainsi que le coefficient de corrélation correspondant à chaque matériau et à chaque température sont mentionnés dans le tableau 10.

Selon les figures 17, 18 et 19, on voit que l'isotherme d'adsorption expérimentale est similaire à l'isotherme théorique pour le cas de la DT, qui présente aussi des coefficients de corrélation élevés (0,963, 0,966, 0,966). On peut dire alors que le modèle de Tempkin s'adapte bien à l'adsorption des ions du plomb sur la DT.

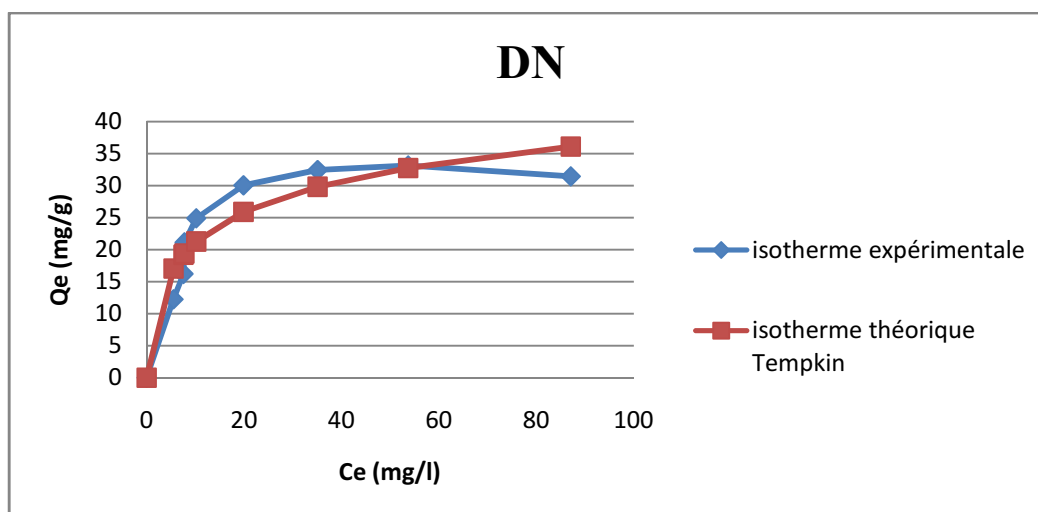


Figure 17: Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DN à 20°C selon le modèle de Tempkin.

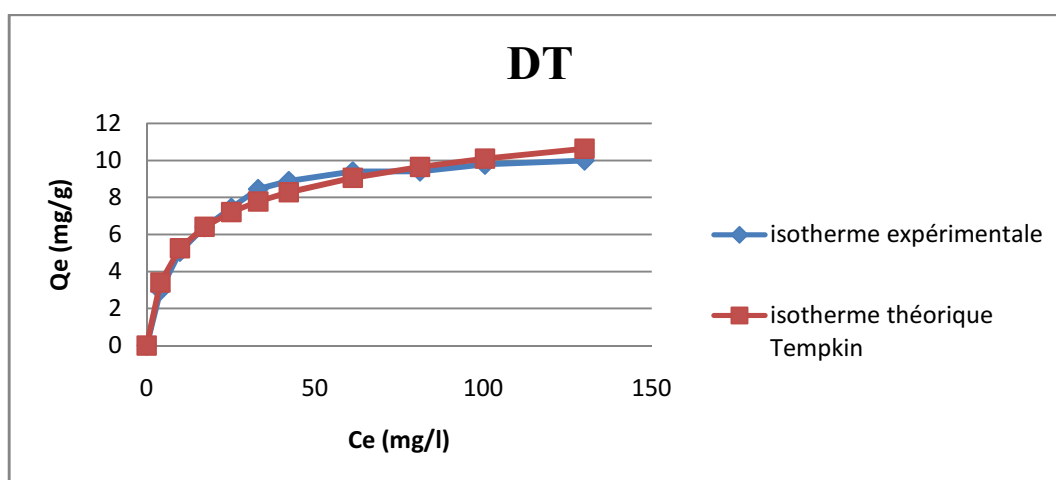


Figure 18: Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DT à 20°C selon le modèle de Tempkin.

Résultats et discussion

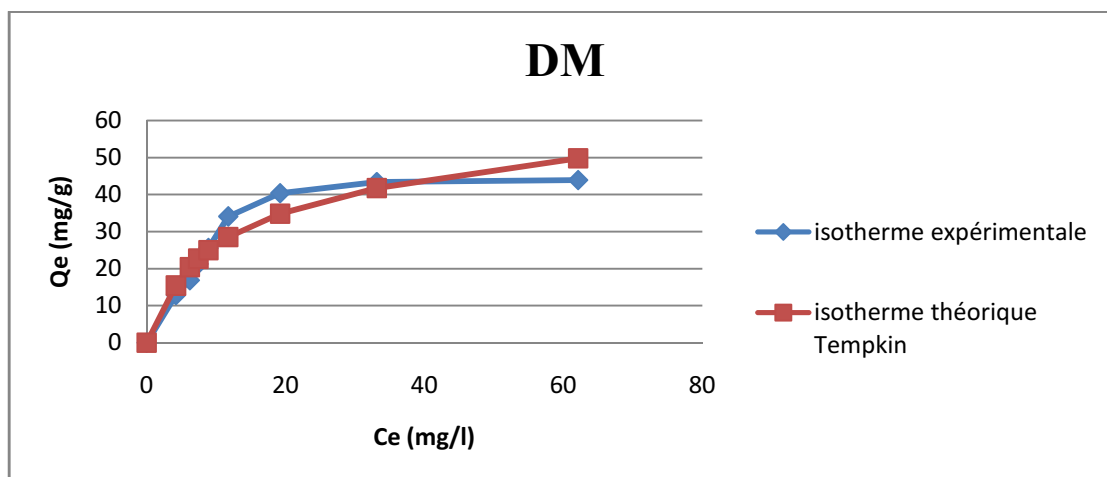


Figure 19: Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DM à 20°C selon le modèle de Tempkin.

Tableau 10 : Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb sur la DN, DT, DM selon le modèle de Tempkin à 20, 30, 40 °C.

		Tempkin		
Matériau	DN	A_T (l.mg ⁻¹)	RT/b_T	R^2
Température °C	20	2,133	6,913	0,788
	30	1,345	7,597	0,827
	40	0,988	8,022	0,823
Matériau	DT	A_T (l.mg ⁻¹)	RT/b_T	R^2
Température °C	20	1,263	2,084	0,963
	30	0,612	2,189	0,966
	40	0,331	2,259	0,966
Matériau	DM	A_T (l.mg ⁻¹)	RT/b_T	R^2
Température °C	20	0,796	12,77	0,886
	30	1,439	11,28	0,909
	40	2,461	10,33	0,909

III-4-1-4 Modèle de Dubinin-Raduskevich

Le tracé des courbes $\ln Q_e$ en fonction du potentiel de Polanyi (ε) nous a permis de déterminer les constantes du Modèle de Tempkin à savoir K_{ad} et Q_s . (Voir figures 41, 42, 43 Annexe 2).

Les constantes du Modèle de Dubinin-Raduskevich ainsi que le coefficient de corrélation correspondant à chaque matériau et à chaque température sont mentionnés dans le tableau 11.

Les valeurs de Q_s mentionnées dans le tableau 11 montrent que la DM a une capacité d'adsorption maximale la plus importante (entre 39,805 et 40,045 mg/g), suivie par la DN (entre 32,852 et 33,016 mg/g), la DT présente une faible capacité maximale d'adsorption (entre 6,841 et 8,551 mg/g).

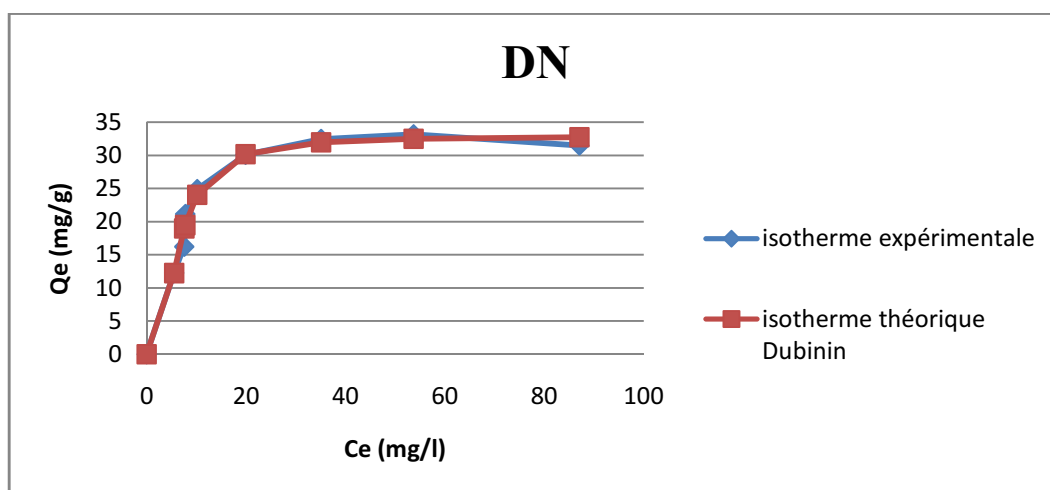


Figure 20 : Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DN à 20°C selon le modèle de Dubinin.

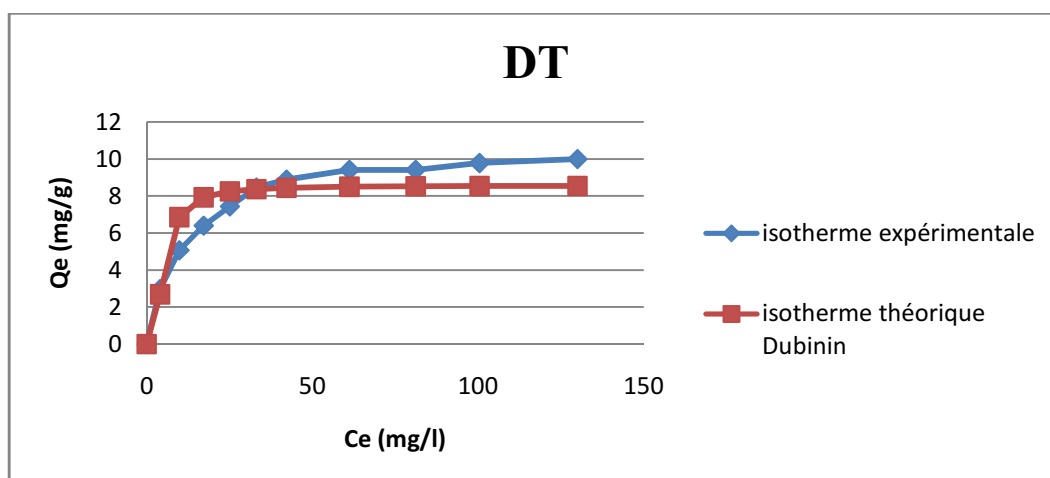


Figure 21: Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DT à 20°C selon le modèle de Dubinin.

Résultats et discussion

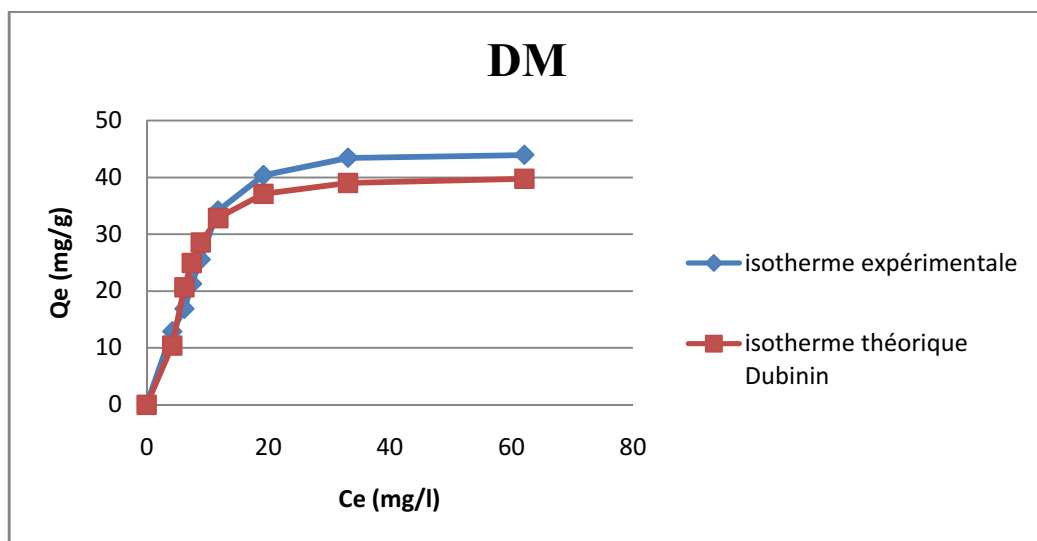


Figure 22 : Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DM à 20°C selon le modèle de Dubinin.

Ainsi, et d'après les figures 20, 21 et 22, les isothermes théoriques d'adsorption sont similaires aux isothermes expérimentales notamment pour la DN.

Ce modèle comme celui de Langmuir, ajuste bien l'adsorption du plomb sur la diatomite notamment sur la DN.

Tableau 11: Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb sur la DN, DT, DM selon le modèle de Dubinin-Raduskevich à 20, 30, 40 °C.

		Dubinin-Raduskevich		
Matériau	DN	$K_{ad} (10^{-4}) (mol^2/kJ^2)$	$Q_s (mg/g)$	R^2
Température °C	20	-0,06	32,884	0,964
	30	-0,08	32,852	0,982
	40	-0,1	33,016	0,987
Matériau	DT	$K_{ad} (10^{-4}) (mol^2/kJ^2)$	$Q_s (mg/g)$	R^2
Température °C	20	-0,04	8,551	0,831
	30	-0,09	7,760	0,913
	40	-0,1	6,841	0,934
Matériau	DM	$K_{ad} (10^{-4}) (mol^2/kJ^2)$	$Q_s (mg/g)$	R^2
Température °C	20	-0,05	40,045	0,898
	30	-0,02	39,805	0,899
	40	-0,02	39,805	0,899

B- Les modèles à trois paramètres

III-4-1-5 Modèle de REDLICH-PETERSON

Le tracé des courbes $\ln\left(\frac{K_L q_m C_e}{Q_e} - 1\right)$ en fonction de $\ln C_e$ nous a permis de déterminer les constantes du Modèle de REDLICH-PETERSON K_{RP} et n . (Voir figures 44, 45, 46 Annexe 2).

Les constantes du Modèle de REDLICH-PETERSON ainsi que le coefficient de corrélation correspondant à chaque matériau et à chaque température sont mentionnés dans le tableau 12.

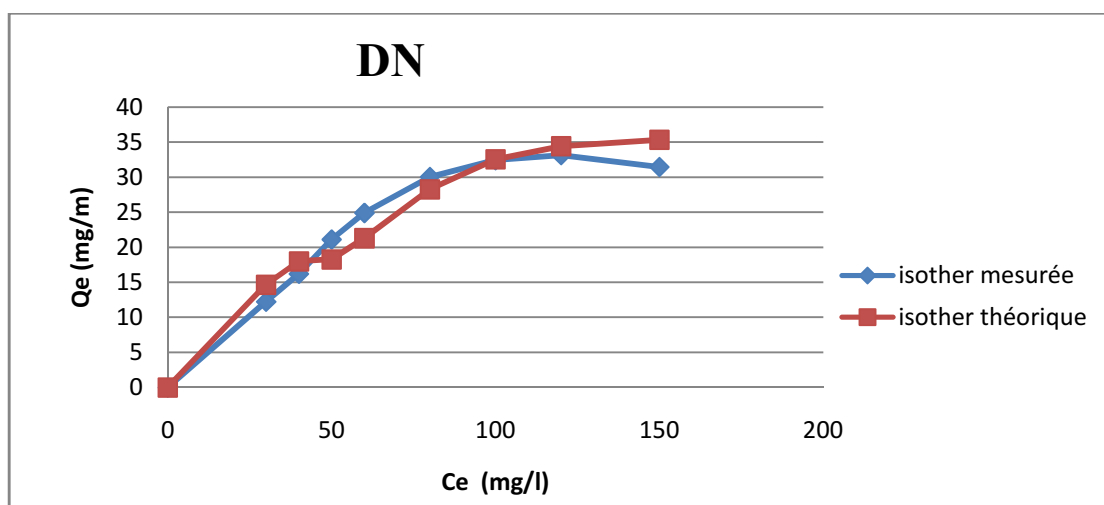


Figure 23 : Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DN à 20°C selon le modèle de REDLICH-PETERSON.

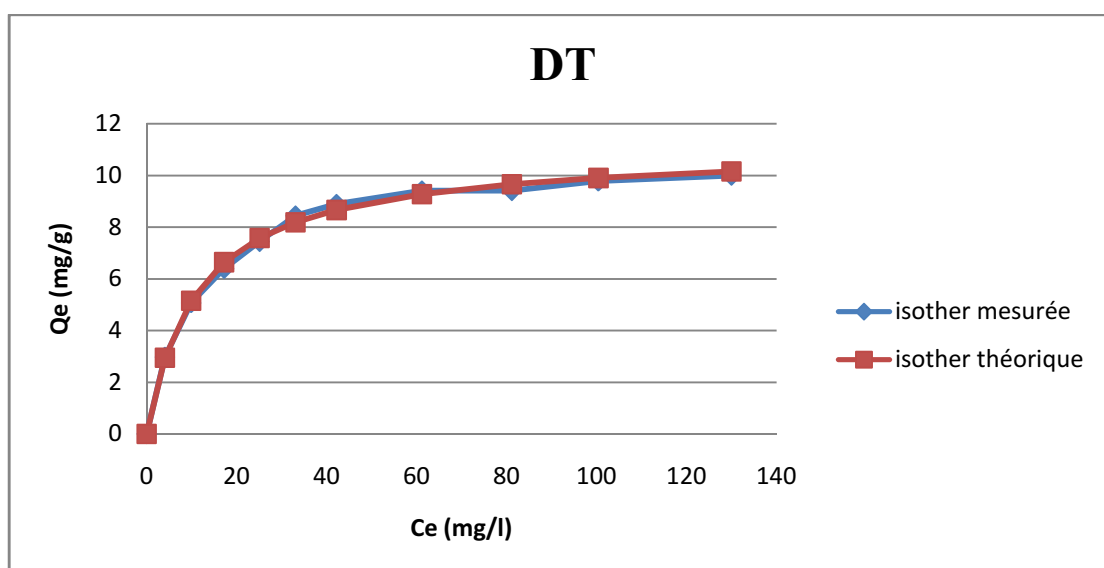


Figure 24 : Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DT à 20°C selon le modèle de REDLICH-PETERSON.

Résultats et discussion

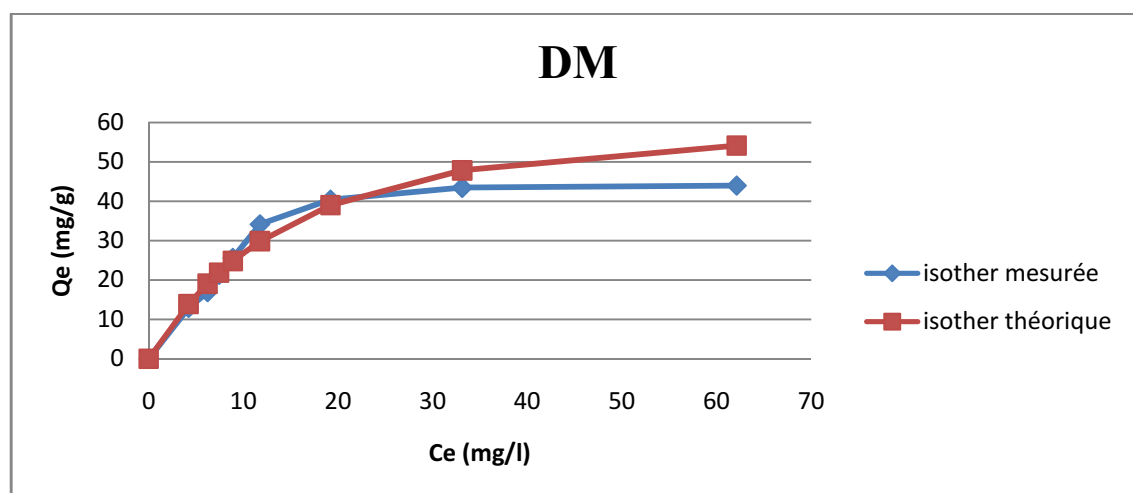


Figure 25 : Comparaison entre l'isotherme expérimentale et l'isotherme théorique d'adsorption du plomb sur la DM à 20°C selon le modèle de REDLICH-PETERSON.

En s'appuyant sur les graphes 23, 24, et 25, on voit que l'isotherme d'adsorption théorique est similaire à l'isotherme d'adsorption expérimentale, notamment pour la DN et DT, cela exprime l'accord des résultats expérimentaux et théoriques.

Selon l'allure des graphes 23, 24 et 25, on remarque que ce modèle s'approche plus au modèle de Langmuir que celui de Freundlich.

Tableau 12: Paramètres des isothermes d'adsorption du Pb sur la DN, DT, DM selon le modèle de REDLICH-PETERSON à 20, 30, 40 °C.

		REDLICH-PETERSON		
Matériau	DN	K_{RP}	n	R^2
Température °C	20	0,05942739	1,1	0,920
	30	0,10126646	0,97	0,919
	40	0,02912961	1,15	0,867
Matériau	DT	K_{RP}	n	R^2
Température °C	20	0,0958472	0,99	0,998
	30	0,0258615	1,107	0,938
	40	0,03165054	0,846	0,814
Matériau	DM	K_{RP}	n	R^2
Température °C	20	0,02912961	1,15	0,867
	30	0,08672613	1,044	0,983
	40	0,12656491	1,052	0,973

III-5 Fonctions d'erreur

Un autre paramètre, autre que le coefficient de corrélation R^2 est utilisé pour déterminer l'affinité des modèles de la cinétique d'adsorption et des isothermes d'adsorption.

L'application des fonctions d'erreur indiquées dans la partie précédente sur les résultats obtenus concernant les Q_e mesurés et Q_e théoriques a permis de calculer les erreurs de chaque modèle de la cinétique et des isothermes d'adsorption.

Les erreurs obtenues pour chaque modèle augmentent avec l'augmentation de la quantité des ions adsorbés.

III-5-1 Cinétique d'adsorption

Tableau 13 : les valeurs des erreurs des modèles de la cinétique d'adsorption du plomb sur la DN, DT et DM à 20°C (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) par les différentes fonctions d'erreur.

DN	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
	DN	DT	DM	DN	DT	DM
ERRS	11311,042	958,753	14756,801	33,035	7,272	39,761
HYBRID	3554,771	1037,189	4049,674	24,928	10,271	22,104
MPSD	109,462	108,132	109,473	15,541	12,824	12,213
ARE	99,925	98,710	99,934	6,474	8,772	6,156
EABS	355,738	105,100	405,234	13,928	8,032	16,935

En se basant sur les valeurs des erreurs mentionnées dans la tableau ci-dessus, on voit que le modèle de Pseudo-premier ordre présente des erreurs très importante par rapport au modèle du Pseudo-second ordre, et ce, pour les trois matériaux DN, DT, et DM.

Cela confirme l'ajustement du modèle Pseudo-second ordre pour l'adsorption des ions Pb^{2+} par la diatomite.

III-5-2 Les isothermes d'adsorption

III-5-2-1 Modèles à deux paramètres

Tableau 14 : les erreurs des modèles des isothermes d'adsorption du plomb par la DN à 20 ° C.

DN à 20° C	Isothermes d'adsorption			
Fonctions d'erreur	Langmuir	Freundlich	Dubinin-Raduskevich	Tempkin
ERRS	125,819	144,625	13,289	94,092
HYBRID	75,570	100,876	11,596	76,477
MPSD	17,072	22,1825	7,986	20,974
ARE	13,023	16,519	4,512	14,783
EABS	26,166	29,897	7,778	24,946

Pour le premier matériau (DN) on constate, que le modèle de Freundlich représente des valeurs d'erreur les plus importantes pour les différentes fonctions appliquées.

Ainsi, le modèle de Dubinin-Raduskevich représente le moins d'erreur par rapport aux autres modèles et ce pour toutes les fonctions appliquées.

A partir de là, on peut dire que le modèle de Dubinin-Raduskevich semble être le modèle le mieux adapté pour l'adsorption des ions Pb^{2+} sur la DN.

Tableau 15 : les erreurs des modèles des isothermes d'adsorption du plomb par la DT à 20 ° C.

DT 20° C	Isothermes d'adsorption			
Fonctions d'erreur	Langmuir	Freundlich	Dubinin-Raduskevich	Tempkin
ERRS	0,306	7,149	11,790	1,770
HYBRID	0,496	11,128	21,012	2,995
MPSD	2,584	12,908	18,082	7,156
ARE	1,958	10,117	13,220	5,216
EABS	1,495	7,474	9,448	3,687

Pour le deuxième matériau (DT), on voit que le modèle de Dubinin-Raduskevich représente le plus d'erreur par rapport au reste des modèles. Et que les deux modèles Tempkin et notamment Langmuir sont les modèles ayant le moins d'erreur pour l'ensemble de fonction appliquées.

Résultats et discussion

Cela nous laisse dire, que ces deux derniers s'adaptent mieux à l'adsorption des ions de plomb par la DT.

Tableau 16: les erreurs des modèles des isothermes d'adsorption du plomb par la DM à 20 ° C.

DM 20° C	Isothermes d'adsorption			
Fonctions d'erreur	Langmuir	Freundlich	Dubinin-Raduskevich	Tempkin
ERRS	266,036	305,831	92,542	120,415
HYBRID	107,320	140,727	57,862	64,409
MPSD	16,351	21,290	16,227	15,920
ARE	13,070	15,708	12,778	12,093
EABS	31,428	38,128	26,123	26,808

Concernant le troisième matériau (DM), c'est le modèle de Dubinin-Raduskevich qui convient le mieux à l'adsorption des ions de plomb sur la DM, puisque celui-ci représente le moins d'erreur.

En revanche c'est le modèle de Freundlich qui représente le plus d'erreur.

III-5-2-2 Modèle à trois paramètres de Redlich-Peterson

Tableau 17: les erreurs du modèle de Redlich-Peterson sur la DN, DT, et DM à 20° C.

Fonctions d'erreur	REDLICH-PETERSON		
	DN (20° C)	DT (20° C)	DM (20° C)
ERRS	49,990	0,331	150,284
HYBRID	36,863	0,509	63,182
MPSD	13,565	2,554	13,236
ARE	10,146	2,115	9,424
EABS	17,713	1,662	24,718

Ce modèle à trois paramètres représente des erreurs inférieures à celle trouvées par le modèle de Langmuir et Freundlich, puisqu'il est conçu pour minimiser les erreurs engendrées par ces deux derniers.

La valeur des erreurs de ce modèle dans le cas de la (DT) est faible tout comme le modèle de Langmuir, et l'adsorption des ions du plomb sur la (DT) semble être régit par le modèle de Langmuir et Redlich-Peterson.

Conclusion

Conclusion

En conclusion, cette étude a permis de représenter les interactions entre les ions de plomb en phase liquide et l'adsorbant (la diatomite) à partir des expériences faites au préalable par Bensalem en 2010, d'où on a exploité les résultats obtenus pour la modélisation.

Au cours de ce mémoire on a constaté que la température n'a qu'un effet négligeable sur la capacité d'adsorption, celle-ci tend à diminuer avec l'augmentation de la température pour la diatomite naturelle (DN) et traitée (DT), l'effet inverse est observé dans le cas de la diatomite modifiée (DM).

L'étude de la cinétique d'adsorption des ions du plomb en phase liquide sur la diatomite, a permis de déterminer le temps d'équilibre, qui est estimé de 2h pour la DN et la DT et de 3h pour la DM. Ainsi la modélisation de la cinétique d'adsorption a révélé que le modèle de Pseudo-second ordre convient mieux à l'adsorption des ions Pb^{2+} par la diatomite, en se basant essentiellement sur les valeurs des erreurs calculées par les fonctions déjà énumérées dans le mémoire.

Concernant la modélisation des isothermes d'adsorption, quatre modèles à deux paramètres ont été appliqués à savoir le modèle de Langmuir, Freundlich, Tempkin et Dubinin-Raduskevich et un modèle de trois paramètres de Redlich-Peterson.

Ces isothermes d'adsorption représentent une allure de type L (selon la classification de Giles et al, 1960) et qui suggère qu'il y a une forte augmentation dans la quantité adsorbée pour les faibles concentrations en plomb, suivie ensuite d'un état stationnaire.

L'application de ces modèles sur les données expérimentales a permis de montrer que le modèle de Dubinin-Raduskevich est celui qui convient le plus à l'adsorption des ions du plomb sur la diatomite naturelle (DN) et la diatomite modifiée (DM), et que le modèle de Langmuir et Redlich-Peterson conviennent mieux à l'adsorption du plomb sur la diatomite traitée (DT), puisque les valeurs théoriques calculées par ces modèles sont proches aux valeurs expérimentales, d'où les faibles erreurs.

Comme on a constaté aussi que le modèle de Redlich-Peterson s'approche plus du modèle de Langmuir que le modèle de Freundlich.

Enfin, il a été démontré que la capacité d'adsorption de la (DM) est supérieure à celle de la (DN) et la (DT), avec un taux d'élimination le plus élevé (80%), cela est dû à la carbonisation de sa surface par du charbon carbonisé, rendant ainsi ce matériau plus efficace et plus intéressant pour son utilisation dans la filtration et la dépollution des effluents liquides.

Bibliographie

- ❖ **Ait Gougam L et Belghit T.H, 2011** : Décoloration d'une eau par adsorption sur des matériaux à base de diatomite et de charbon. ENSSMAL, p67.

- ❖ **Al Maradi F, 2008** : Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux : Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de Doctorat en Chimie et Microbiologie de l'Eau. Université de Poitiers, p 245.

- ❖ **Bekkouche S, 2012** : Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO₂ P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons. Thèse de doctorat en Génie des procédés. Université Mentouri Constantine, p 202.

- ❖ **Belaib F, 2006**: Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption : Application à la silice et à certains matériaux naturels. Thèse de doctorat en science et en génie des procédés. Université Mentouri de Constantine, p 130.

- ❖ **Bengueddach A et al, 2010** : Les Journées Internationales sur les Matériaux Poreux JIMP10 du 09 au 10 Mars 2010. Laboratoire de chimie des Matériaux, Université d'Oran.

- ❖ **Bensalem S, 2010** : Elimination du plomb dans l'eau par adsorption sur des diatomites fossiles. Thèses de magister en Pollution Marine et Ecotoxicologie. ENSSMAL, p 104.

- ❖ **Bensalem S et Hamadouche S, 2007** : Elimination des hydrocarbures (gasoil) dans différentes matrices d'eaux par adsorption sur charbon actif granulé. ENSSMAL, p60.

Bibliographie

- ❖ **Bilan des activités minières, 2008.** Direction Générale des Mines, 2009.

- ❖ **Deschamps T, Benzaazoua M, Bussière B, Belem T et Mbonimpa M, 2006 :** Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. La revue électronique en science de l'environnement volume7 numéro 2.

- ❖ **El bakouri H, 2006 :** Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des Substances Organiques Naturelles (S.O.N).Thèse de doctorat en Sciences et techniques. Université Abdelmalek Essaadi, Tanger, p 200.

- ❖ **Errais M, 2011 :** Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en Géochimie de l'Environnement. Université de Strasbourg, p 210.

- ❖ **Ferhat M, 2012 :** Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique. Thèse de magister en chimie. ENSSMAL, P 107.

- ❖ **Foo K.Y et Hameed B.H, 2010:** Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, School of Chemical Engineering, Engineering Campus, Universiti Sains Malaysia.

- ❖ **Giles and David S, Charles H et Alan H, 1974:** A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. Journal of Colloid and Interface Science.Vol. 47. No. 3.

Bibliographie

- ❖ **Lahmer N, 2010** : Etude du comportement des métaux lourds Pb, Zn, Cu et Cd en surface d'une matrice de type sédiment. Thèse de magister en pollution marine et ecotoxicologie. ENSSMAL, p158.

- ❖ **Martinelli I, 1999** : Infiltration des eaux de ruissellement pluvial et transfert de polluants associés dans le sol urbain : Vers une approche globale et pluridisciplinaire. Thèse de doctorat en Conception en bâtiment et techniques urbaines. Institut national des sciences appliquées de LYON, p 192.

- ❖ **Ng J.C.Y, Cheung W.H, McKay G, 2003**: Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. Hong Kong University of Science and Technology.

- ❖ **Osnick J, 2009** : Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de Doctorat en Sciences de l'Environnement Industriels et Urbains. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, p 206.

- ❖ **Serpaud B, Al-Shukry R, Casteignau M et Matejka G, 1994** : Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau : rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 7, n° 4, 1994, p. 343-365.

Annexes

Annexe 1 : (La cinétique d'adsorption)

Modèle de pseudo- premier ordre

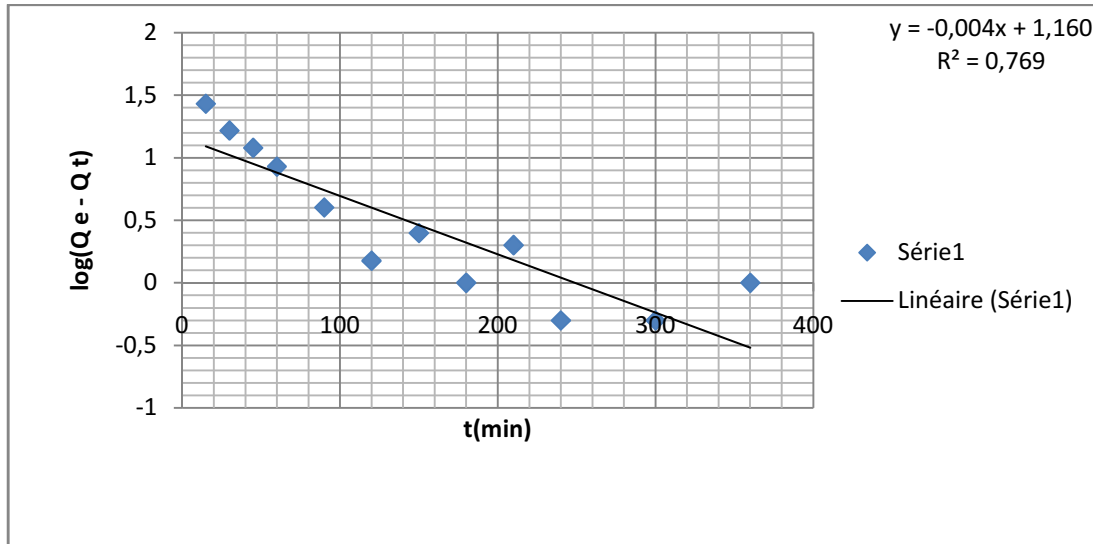


Figure 26: la droite de corrélation du modèle cinétique pseudo- premier ordre de la diatomite naturelle (DN) à 20° C.

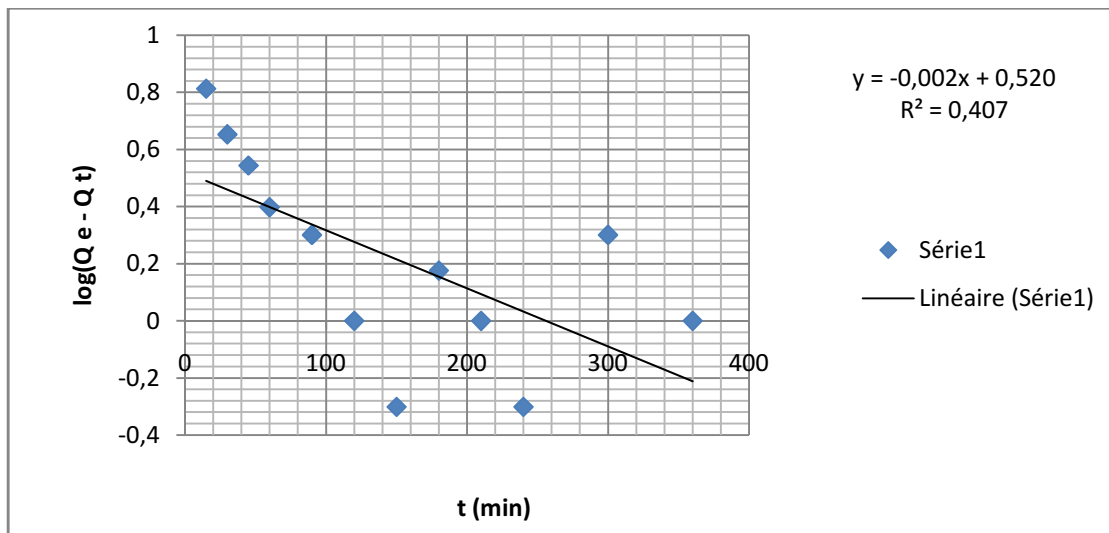


Figure 27: la droite de corrélation du modèle cinétique pseudo- premier ordre de la diatomite traitée (DT) à 20° C.

Annexes

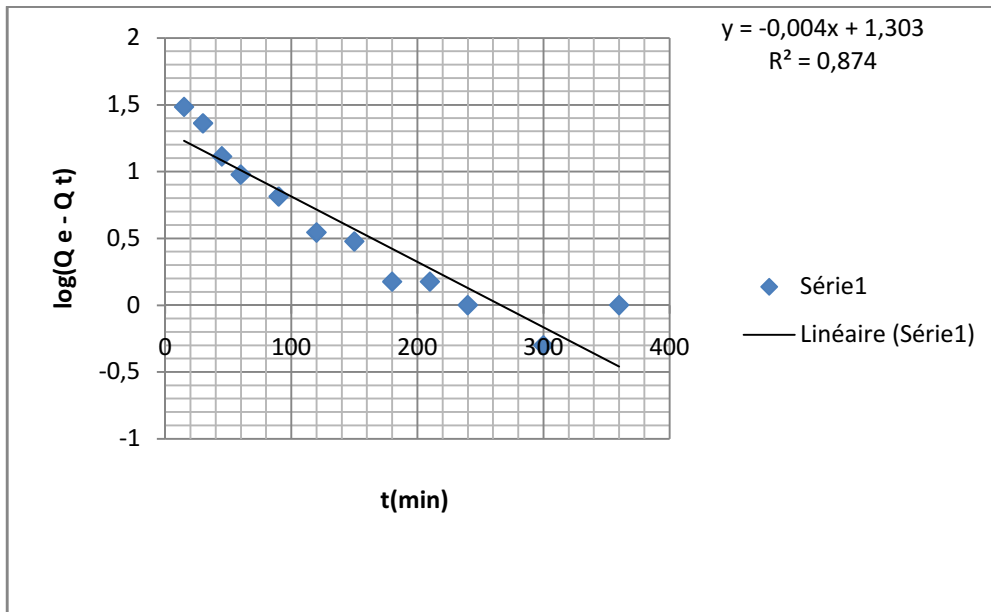


Figure 28 : la droite de corrélation du modèle cinétique pseudo- premier ordre de la diatomite modifiée (DM) à 20° C.

Modèle pseudo-second ordre

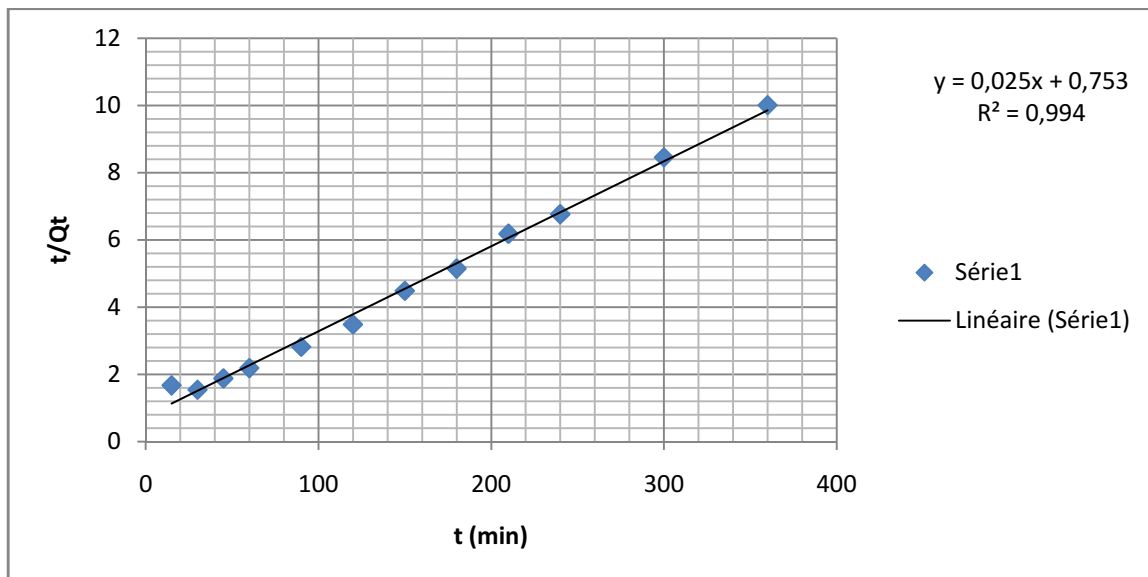


Figure 29: la droite de corrélation du modèle cinétique pseudo-second ordre de la diatomite naturelle (DN) à 20° C.

Annexes

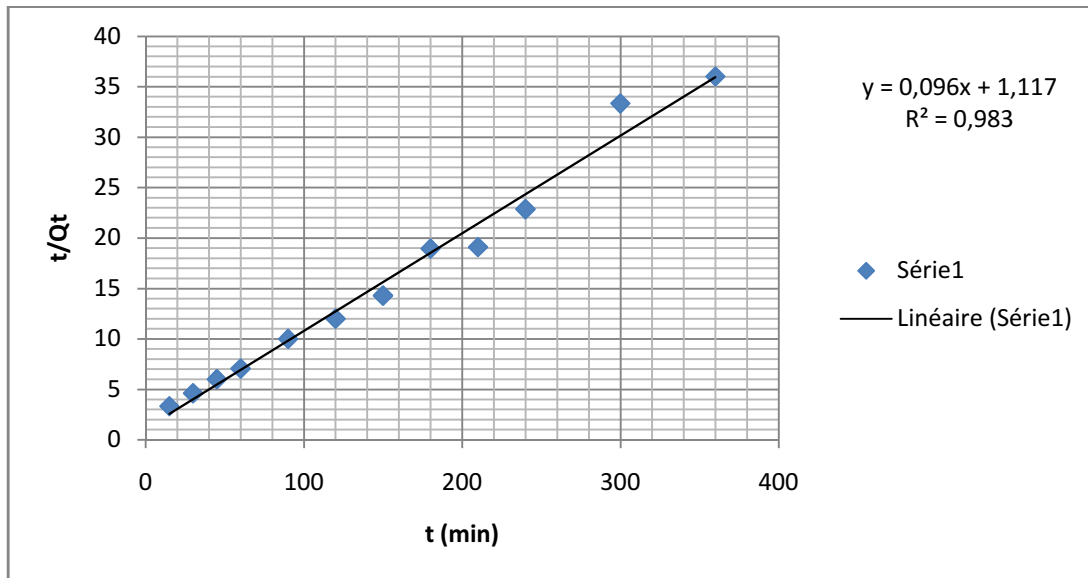


Figure 30 : la droite de corrélation du modèle cinétique pseudo-second ordre de la diatomite traitée (DT) à 20° C.

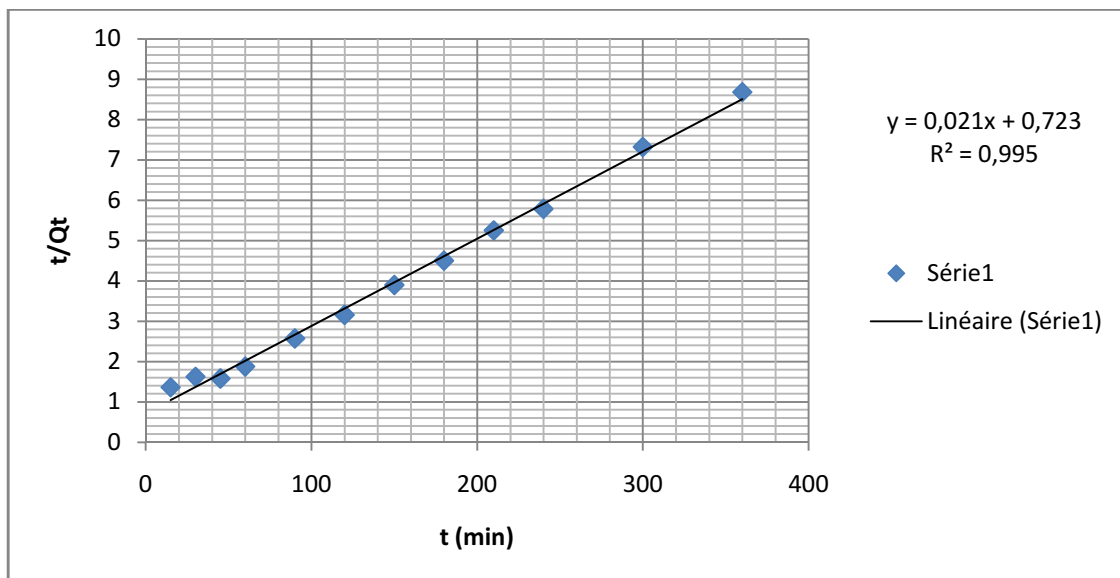


Figure 31: la droite de corrélation du modèle cinétique pseudo-second ordre de la diatomite modifiée (DM) à 20° C.

Annexes

Annexe 2 : (Les isothermes d'adsorption)

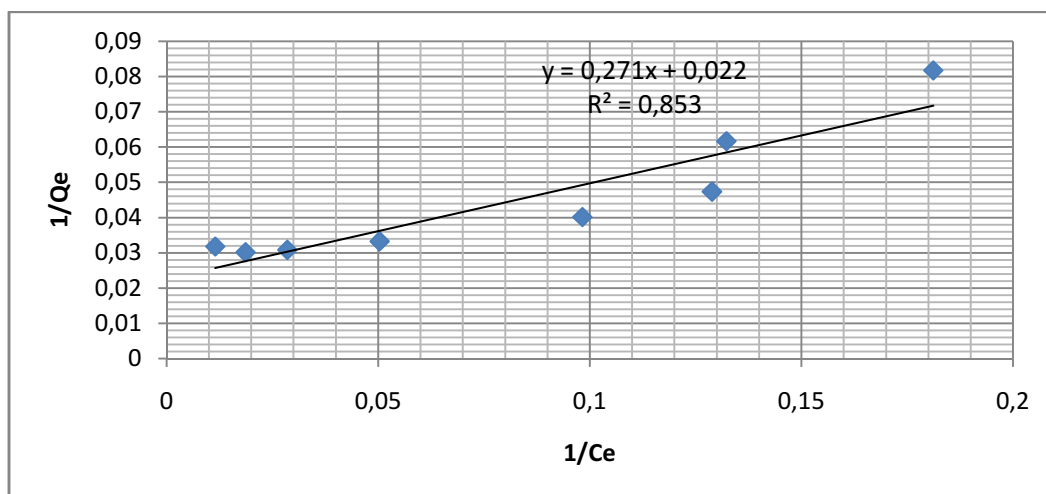


Figure 32: Droite de corrélation du modèle de Langmuir (DN) à 20°C.

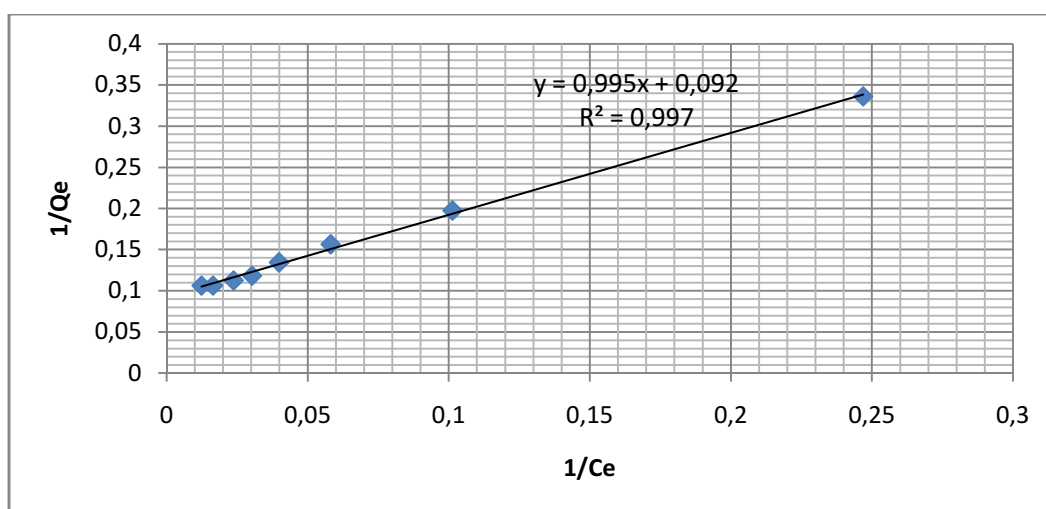


Figure 33: Droite de corrélation du modèle de Langmuir (DT) à 20°C.

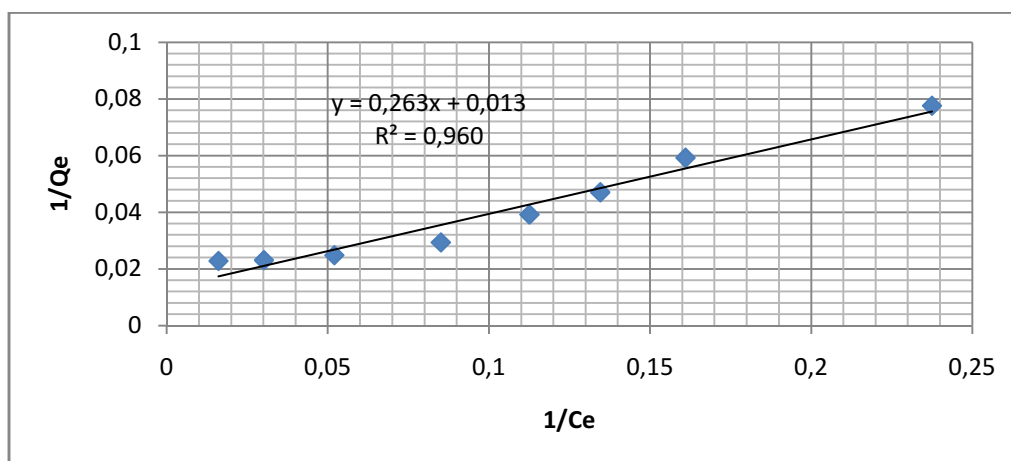


Figure 34: Droite de corrélation du modèle de Langmuir (DM) à 20°C.

Annexes

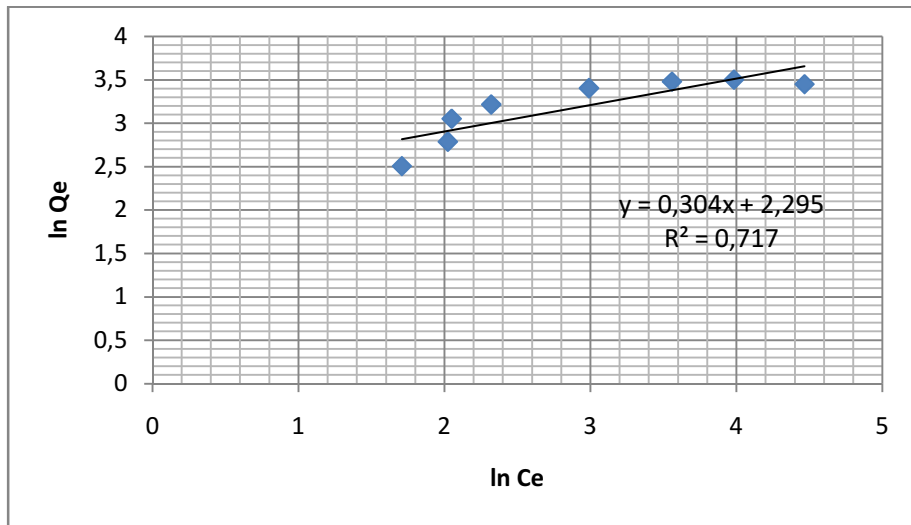


Figure 35: Droite de corrélation du modèle de Freundlich (DN) à 20°C.

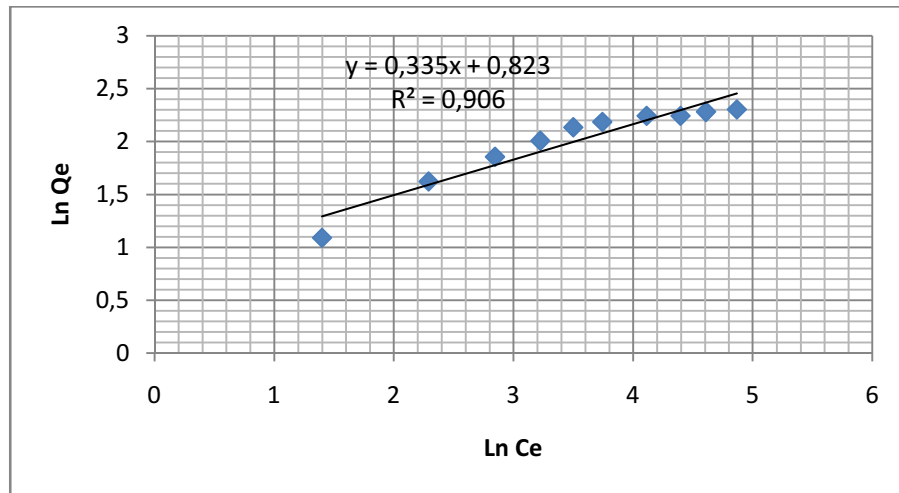


Figure 36: Droite de corrélation du modèle de Freundlich (DT) à 20°C.

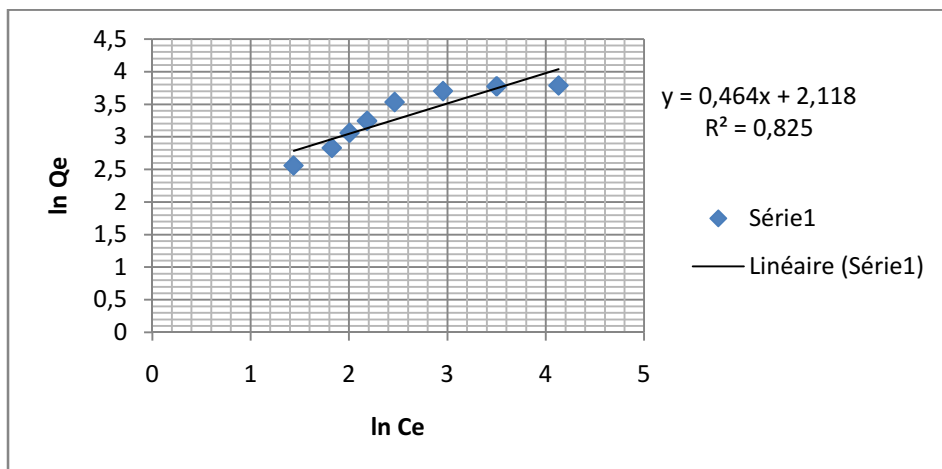


Figure 37: Droite de corrélation du modèle de Freundlich (DM) à 20°C

Annexes

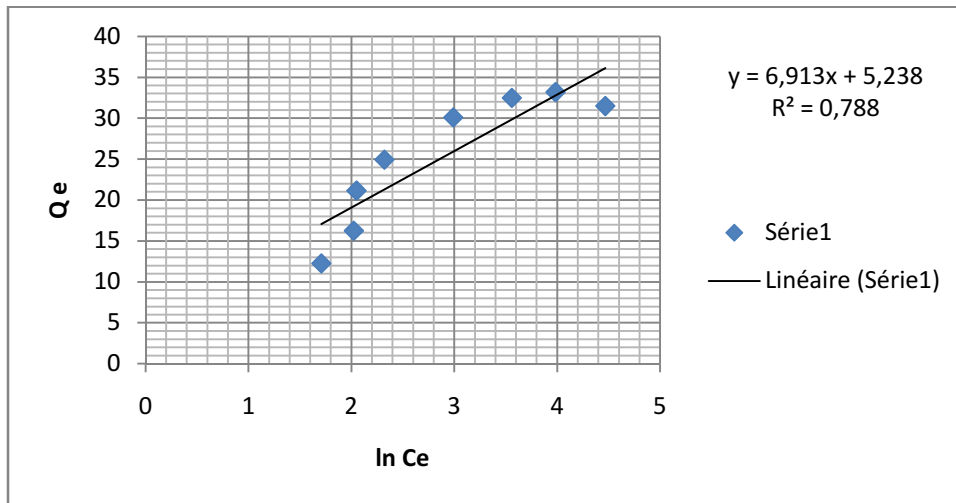


Figure 38: Droite de corrélation du modèle de Tempkin (DN) à 20°C.

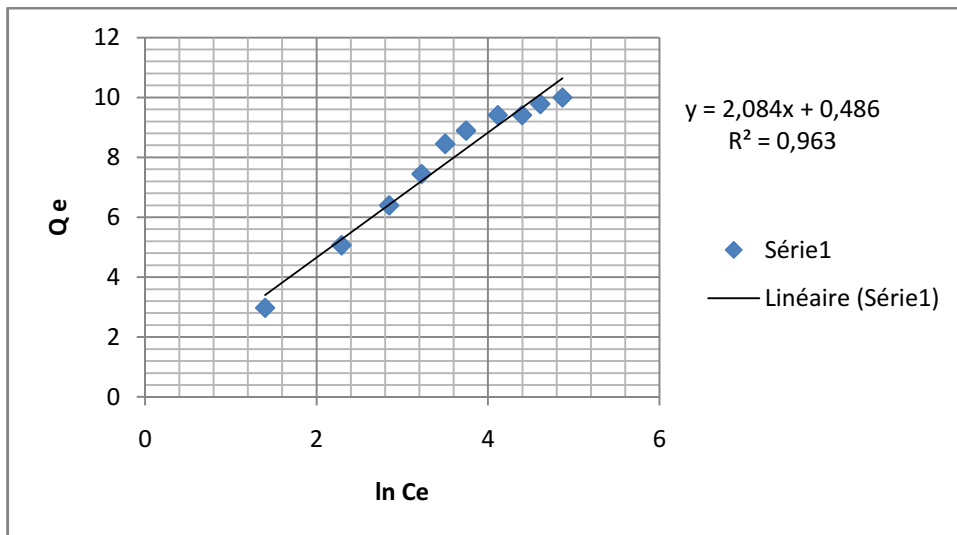


Figure 39: Droite de corrélation du modèle de Tempkin (DT) à 20°C.

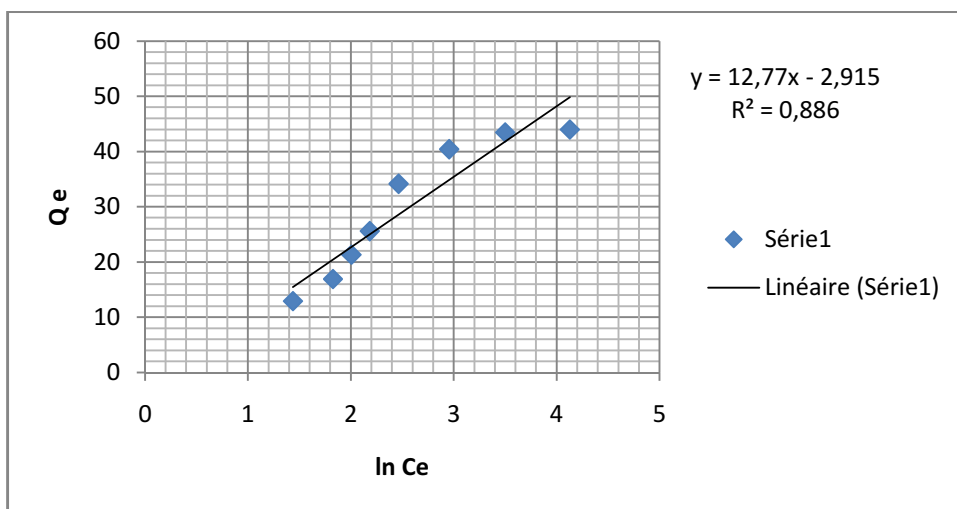


Figure 40: Droite de corrélation du modèle de Tempkin (DM) à 20°C.

Annexes

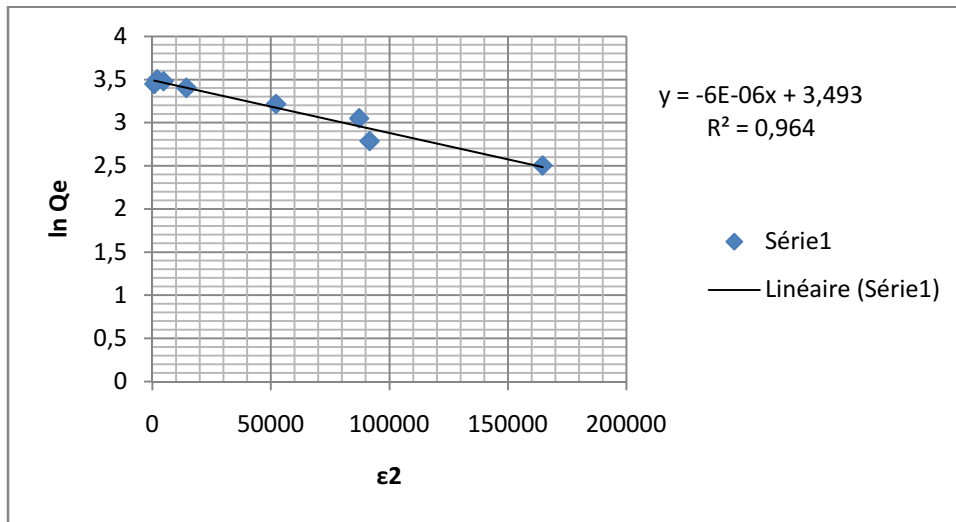


Figure 41 : Droite de corrélation du modèle de Dubinin (DN) à 20°C.

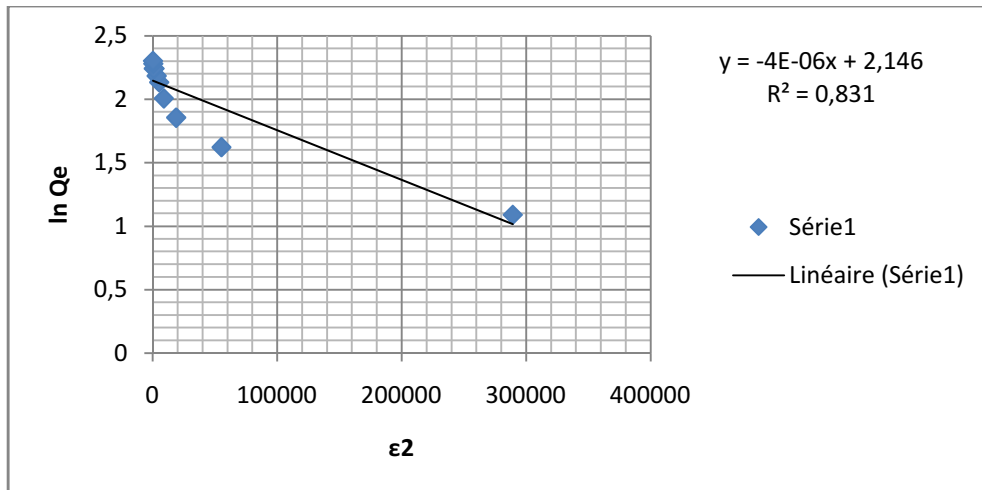


Figure 42: Droite de corrélation du modèle de Dubinin (DT) à 20°C.

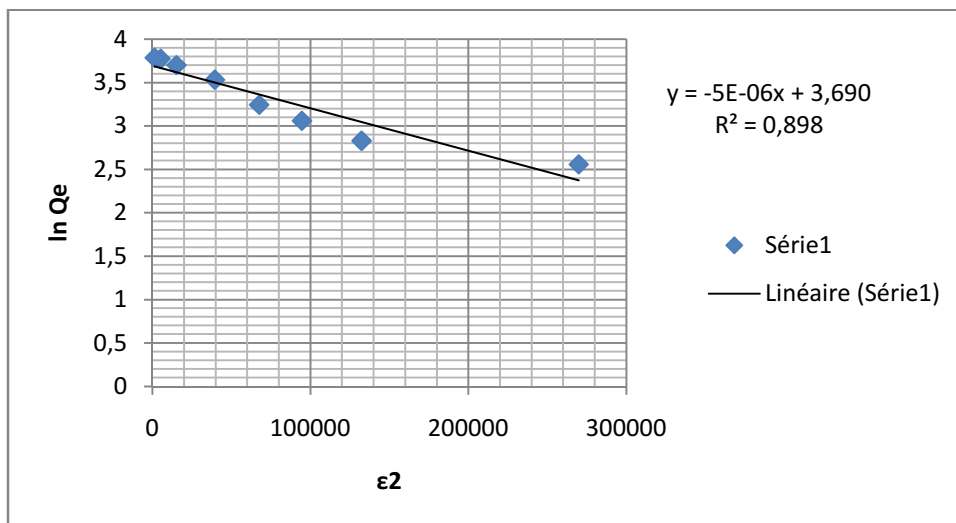


Figure 43: Droite de corrélation du modèle de Dubinin (DM) à 20°C.

Annexes

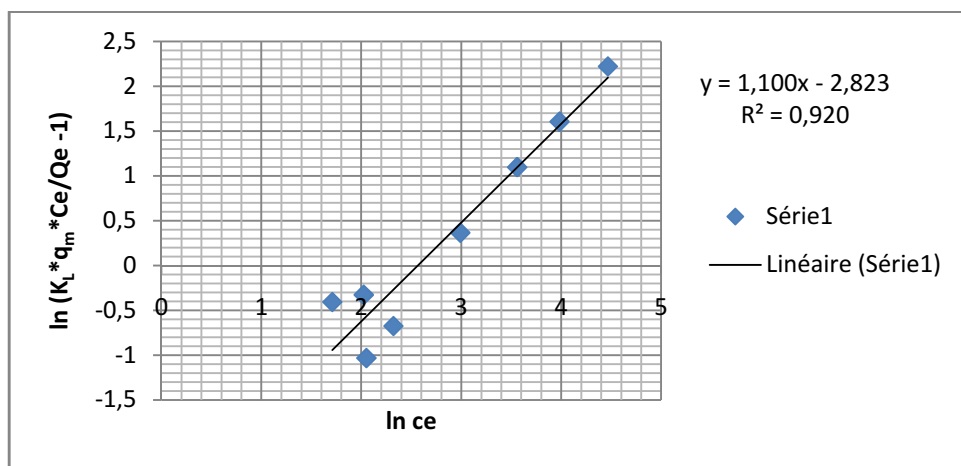


Figure 44: Droite de corrélation du modèle de REDLICH-PETERSON (DN) à 20°C.

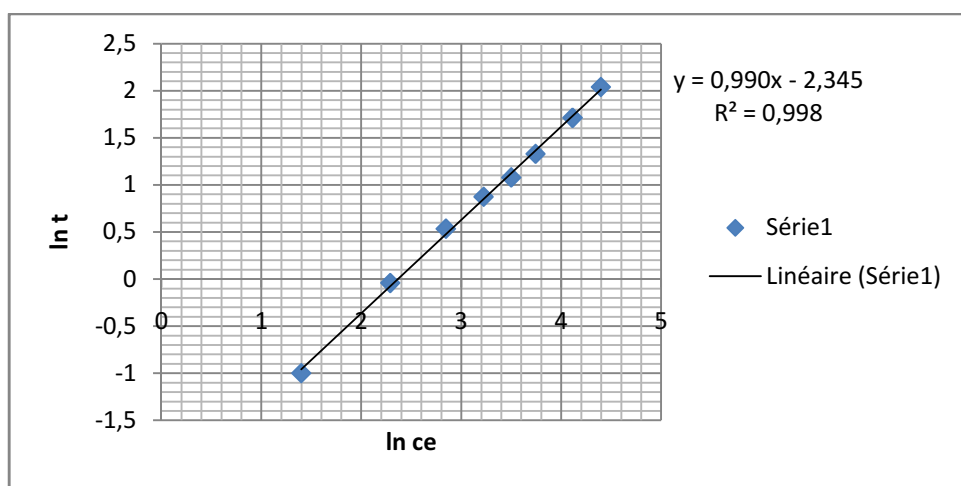


Figure 45: Droite de corrélation du modèle de REDLICH-PETERSON (DT) à 20°C.

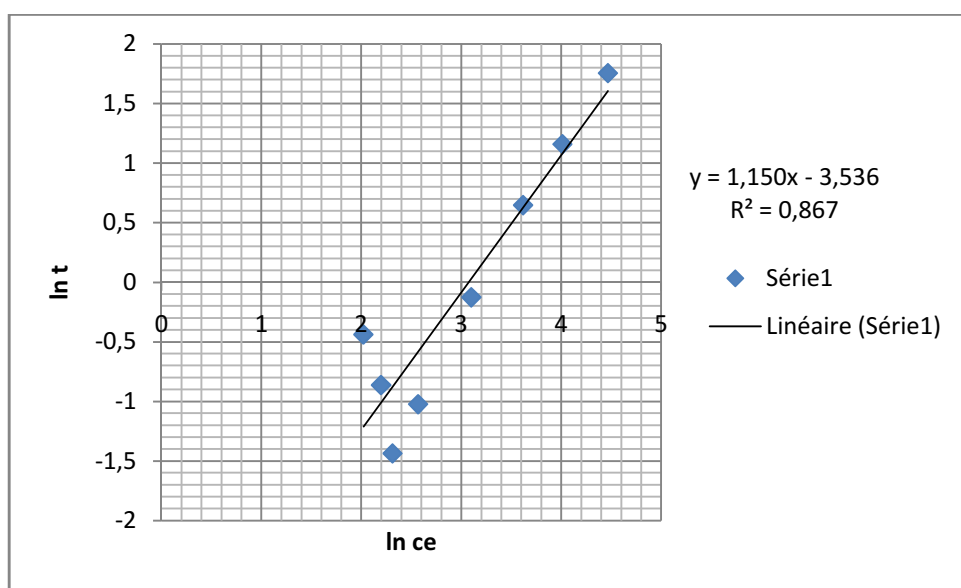


Figure 46: Droite de corrélation du modèle de REDLICH-PETERSON (DM) à 20°C.

Annexes

Annexe 3 : (Classification des isothermes d'adsorption)

Classification des isothermes d'adsorption dans le cas des liquides pour les solutions de faibles concentrations selon **GILES et al**, 1960.

Classe(S):

La classe S est obtenue lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable. L'effet « coopératif » explique le fait que l'adsorption devienne progressivement facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'attraction latérale entre les molécules adsorbées facilite leur tassement vertical, un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption.

Classe (L) :

Celle de Langmuir est la plus fréquente, elles sont obtenues lorsque l'adsorption du solvant est facile et que les molécules adsorbées forment des plages à la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, la croissance du degré de recouvrement rend l'adsorption difficile.

Classe (H) :

(Haute affinité), se rencontrent dans le cas où le soluté subit une adsorption chimique. Ce type de courbes est obtenu également dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption des macromolécules, et lorsque le soluté s'agglomère en micelles ioniques.

Classe (C) :

Est caractérisée par un partage constant du soluté entre le solide et la solution.

Les différentes classes sont représentées sur la figure

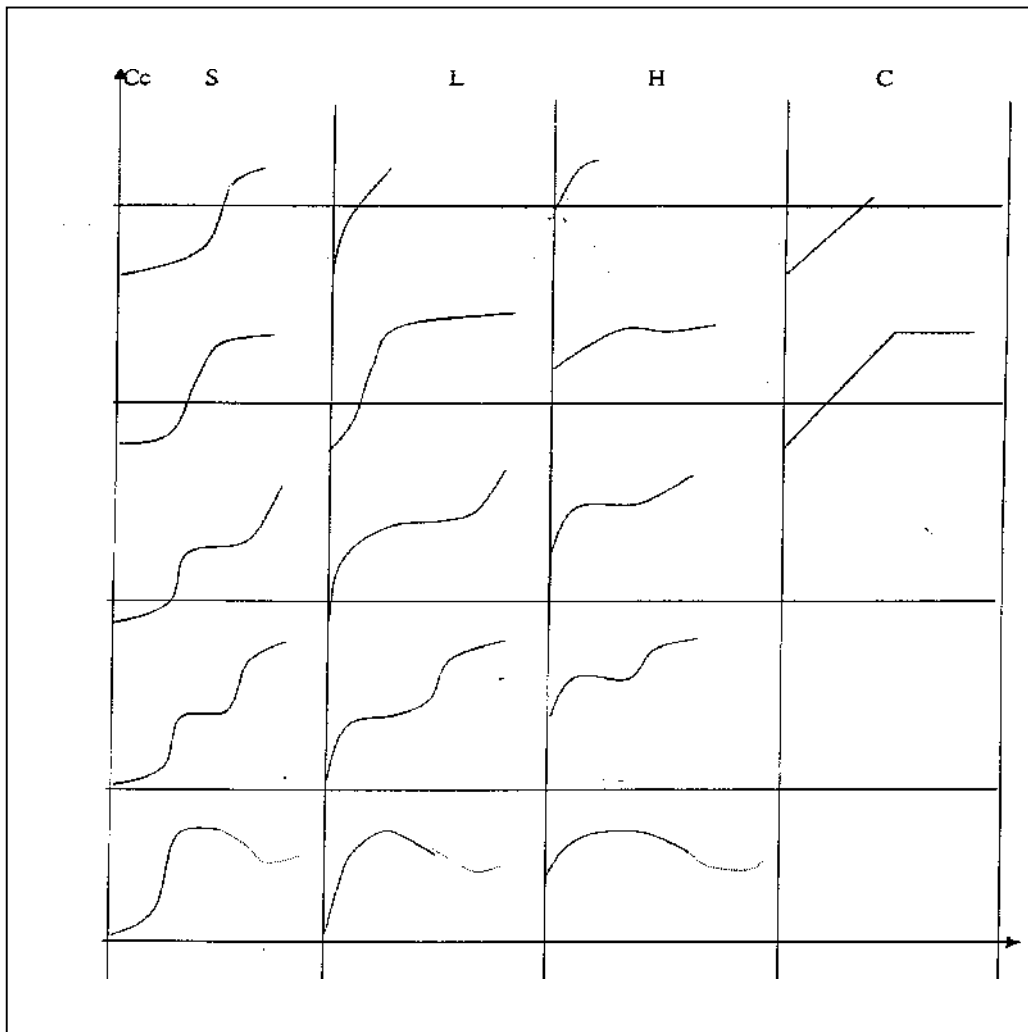


Figure 46: Classification des isothermes d'adsorption d'après H. Giles et al.