



N° d'ordre : 11/2013

## THESE DE DOCTORAT

Présentée par

**Mme : Ghomri Fadwa**

**Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux et des Procédés**

**Sujet de la thèse : ETUDE DE L'ADSORPTION DES METAUX LOURDS PAR UNE BENTONITE NATURELLE ET PAR UNE ZEOLITHE SYNTHETIQUE**

Thèse présentée et soutenue le 02/07/2013 devant le jury composé de

Nom Prénom	Titre	Etablissement	
El Ghadraoui El Houcine	PES	Faculté des Sciences et Techniques-Fès	Président
Hazm Jamal Eddine	PES	Faculté des Sciences et Techniques-Fès	Rapporteur
Fahim Mohmmmed	PES	Faculté des Sciences Meknès	Rapporteur
Tahani Abdesslam	PES	Faculté des Sciences Oujda	Rapporteur
Oulmeki abdellah	PES	Faculté des Sciences et Techniques-Fès	Examineur
Youssef Mourad	PES	École Supérieure de Technologie-Fès	Examineur
Miguel A. Rodriguez	Directeur de recherche	Institut de céramique et de verre Madrid Espagne	Examineur
Lahsini Ahmed	PES	École Supérieure de Technologie-Fès	Directeur de thèse
Addaou abdellah	PA	École Supérieure de Technologie-Fès	Invité

Laboratoire d'accueil : *Laboratoire des sciences et de technologie des génies des procédés*



Etablissement : **École Supérieure de Technologie**





## Résumé de la thèse

Etant donné le grand intérêt porté aux matériaux naturels ces dernières années, nous avons voulu tester le pouvoir d'adsorption d'une argile abondante au Maroc (bentonite).

Au cours de ce travail nous avons d'abord caractérisé le matériau par différentes techniques d'analyse avant d'aborder son application dans l'élimination des métaux lourds en solution. La bentonite utilisée est constituée principalement de la montmorillonite et possède une surface spécifique importante.

Après la connaissance des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques de cette argile, nos essais ont porté sur des solutions synthétiques des différents ions métalliques. Ces essais ont eu pour objectif d'établir les lois d'équilibre de l'adsorption par le tracé des isothermes et les cinétiques de la réaction d'adsorption.

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont permis de montrer que les possibilités de rétention de ces éléments par la bentonite sont non négligeables. L'efficacité de l'adsorption semble également être fortement influencée par certains paramètres tels que le pH, la température, la quantité de l'adsorbant et la concentration de la solution de l'ion métallique. En effet, les résultats obtenus ont montré qu'à des faibles pH, le rendement d'élimination est relativement faible. Ceci s'expliquerait par une compétition, sur les sites d'adsorbant, entre l'ion métallique et l'ion  $H_3O^+$ . La capacité d'adsorption maximale déduite à partir de l'isotherme de Langmuir varie de 22 à 30 mg/g pour les différents ions métalliques.

Le suivi de la cinétique d'adsorption des métaux lourds en fonction du temps a montré que le temps d'équilibre est d'environ une heure et que le modèle pseudo-second ordre est le plus approprié pour décrire les données cinétiques.

Par ailleurs, pour la majorité des ions métalliques ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Cr^{3+}$ ), l'augmentation de la température entraîne une diminution de l'énergie libre ( $\Delta G$ ) ce qui indique que la réaction est spontanée et plus favorable à des températures élevées.

Une étude comparative d'adsorption sur la bentonite et une zéolithe synthétique, était l'objectif de la deuxième partie de ce travail. Cette étude a permis de montrer que l'adsorption dépend essentiellement du pH et de la quantité de la zéolithe mise en contact. Le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination des ions métalliques est situé dans le domaine 4-6. L'étude de l'effet de la masse a permis de fixer la masse optimale à 10 g/l de la zéolithe. Quant au temps de l'équilibre, il est deux fois plus court que celui de la bentonite; il est d'environ 30 minutes.

En outre, l'étude de l'adsorption des métaux lourds a permis de préciser que le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption avec des valeurs du coefficient de corrélation voisines de l'unité.

Quant à la troisième partie, elle a été consacrée à l'étude des performances du procédé couplé (adsorption-microfiltration) appliqué au traitement d'une solution colorée de bleu de méthylène. Au cours de cette étude il a été constaté que le procédé de microfiltration seul ne permet pas l'élimination des colorants en l'occurrence le bleu de méthylène. Par contre une amélioration des performances de la microfiltration en termes du taux de rétention de bleu de méthylène peut être obtenue par couplage avec le procédé d'adsorption. Dans ce contexte, des résultats satisfaisants ont été obtenus en utilisant deux matériaux naturels (argile locale et bentonite) comme adsorbants. Néanmoins, un colmatage significatif se met en place lors de ce procédé combiné et entraîne une chute de débit du perméat en fonction du temps.

**Mots clés :** La bentonite, métaux lourds, la cinétique d'adsorption, la zéolithe synthétique, procédé couplé (adsorption-microfiltration).

# Table des matières

Liste des tableaux.....	vi
Liste des figures.....	vii
<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>I Les argiles : description et propriétés de surface.....</b>	<b>5</b>
I.1 Introduction .....	5
I.2 Microstructure et interaction avec l'eau.....	6
I.2.1 Microstructure des argiles .....	6
a. Terminologie.....	6
b. Structure de base.....	7
c. Classification des minéraux argileux.....	10
c.1 Les minéraux phylliteux .....	11
c.1.1 Les minéraux de type 1/1 (T-O).....	11
c.1.2 Les minéraux de type 2/1 (T-O-T).....	15
c.2 Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux.....	16
c.3 Les minéraux interstratifiés.....	17
c.4 Les composés non phylliteux associés aux argiles.....	17
d. Organisation des argiles.....	18
I.2.2 L'interaction eau-argile.....	19
I.3 Propriétés macroscopiques.....	20
I.3.1 Argiles tendres et argiles raides.....	20
I.3.2 Propriétés mécaniques caractéristiques des argiles.....	21
I.3.3 L'argile en tant que milieu poreux.....	22
I.4 Propriété et intérêt des argiles .....	22
I.5 Description de l'adsorption de surface d'argile .....	23
I.5.1 Interactions entre ions et surfaces chargées des argiles.....	25
I.5.2 Théorie des échangeurs d'ions.....	27
I.6 Conclusion.....	28

<b>II.1 Généralités sur les zéolites.....</b>	<b>30</b>
II.1.1 Découverte des zéolites.....	30
II.1.2 Structure générale des zéolites.....	30
II.2 Applications des zéolites.....	32
II.2.1 L'échange de cations.....	32
II.2.2 L'adsorption sélective et la séparation de molécules.....	32
II.2.3 La catalyse hétérogène.....	33
<b>III Problèmes environnementaux engendrés par les rejets industriels.....</b>	<b>35</b>
III.1 Introduction .....	35
III.2 Caractérisation des eaux résiduaires industrielles.....	35
III.3 Nocivité et effets de la pollution sur les milieux naturels.....	37
III.3.1 Pollution insoluble (avec une phase polluante solide ou liquide voire mixte).....	38
III.3.2 Pollution toxique.....	39
III.3.3 Pollution organique .....	40
III.3.4 Pollutions azotées et phosphorées .....	41
III.3.5 Autres types de pollutions industrielles .....	42
III.4 Les métaux lourds .....	42
III.4.1 Définition des métaux lourds.....	42
III.4.2 Origine de la contamination des sols par les métaux lourds.....	43
III.4.2.1 Origine naturelle.....	44
III.4.2.2 Origine anthropique.....	44
III.4.3 Mobilité et disponibilité des métaux lourds.....	45
III.4.3.1 La teneur en argile .....	46
III.4.3.2 Le pH .....	46
III.4.3.4 L'activité biologique.....	46
III.5 Effet des métaux lourds sur les microorganismes du sol.....	47
III.5.1 Biomasse.....	48
III.5.2 Structure de la communauté microbienne (génétique et fonctionnelle) .....	49
III.5.3 Activité enzymatique.....	50
III.5.4 Différentes approches méthodologiques.....	50
<b>IV Les techniques de traitement des effluents industriels.....</b>	<b>53</b>
IV.1 Introduction.....	53
IV.2 Les procédés physiques.....	53
IV.2.1 Adsorption.....	53

IV.2.1.1 Définition.....	53
a. Adsorption physique ou physisorption .....	54
b. Adsorption chimique ou chimisorption .....	54
IV.2.1.2 Mécanismes d'adsorption .....	54
a. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions.....	55
b. Adsorption par liaison hydrogène.....	55
c. Adsorption par les forces de Van der Waals.....	55
d. Rétention hydrophobe.....	56
IV.2.1.3 Paramètres affectant l'adsorption.....	56
a. Caractéristiques de la molécule.....	56
a.1 Taille des molécules adsorbées.....	56
a.2 Solubilité.....	57
a.3 pKa.....	57
a.4 Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée.....	57
b. Structure de l'adsorbant.....	57
IV.2.1.4 Différents types d'isothermes d'adsorption.....	59
a. Capacité d'adsorption.....	59
b. Concept d'isotherme d'adsorption.....	59
b.1 Isotherme de Langmuir .....	60
b.2 Isotherme de Freundlich.....	61
IV.2.1.5 Cinétique d'adsorption.....	64
IV.2.2 les techniques membranaires.....	65
IV.2.2.3 Nature chimique des membranes.....	65
IV.2.2.4 Structure des membranes.....	66
a. Membranes poreuses et membranes denses.....	66
b. Membranes symétriques et asymétriques.....	67
IV.2.2.5 Géométrie des membranes et des modules membranaires.....	68
IV.2.2.6 Classification des procédés membranaires.....	69
IV.2.2.7 Modes de fonctionnement.....	70
a) Frontal.....	70
b) Tangentiel.....	71
IV.3 Les procédés physico-chimiques.....	72
IV.3.1 la coagulation-floculation.....	72
IV.3.2 Décantation.....	73
IV.3.2.1 Différents types de décantation.....	74
IV.3.3 Filtration .....	74

IV.4 Les procédés chimiques.....	74
IV.5 Les procédés biologiques.....	75
<b>V Quelques techniques de caractérisation des argiles.....</b>	<b>78</b>
V.1 Introduction.....	78
IV.2 Méthode d'analyse chimique par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) .....	78
V.3 Méthodes de caractérisation structurale.....	79
V.3.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	79
V.3.2 Spectrométrie infrarouge (IR).....	80
V.4 Méthodes de caractérisation microstructurale.....	80
V.4.1 Mesure de la surface spécifique (Méthode BET).....	80
V.4.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	82
V.4.3 Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC).....	83
V.5 Méthodes d'analyse du comportement thermique.....	83
V.5.1 Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG).....	83
V.5.2 Analyse dilatométrique.....	84
<b>VI Matériels et méthodes.....</b>	<b>87</b>
VI.1 Introduction.....	87
VI.2 Matériel et Méthodes.....	88
VI.2.1 Adsorbant naturel : Bentonite.....	88
VI.2.2 Adsorbant synthétique: Zéolithe.....	91
VI.2.1.2 Réactifs.....	93
VI.3 Dispositifs et méthodes d'adsorption.....	94
<b>VII Résultats et discussion.....</b>	<b>98</b>
<b>Partie I : Adsorption des métaux lourds (<math>\text{Cu}^{2+}</math>, <math>\text{Ni}^{2+}</math>, <math>\text{Co}^{2+}</math>, <math>\text{Zn}^{2+}</math>, <math>\text{Pb}^{2+}</math> et <math>\text{Cr}^{3+}</math>) en régime discontinu par la bentonite.....</b>	<b>98</b>
VII.1.1 Introduction.....	98
VII.1.2 Étude cinétique d'adsorption.....	98
VII.1.3 Paramètres affectant l'adsorption.....	100
VII.1.3.1 Effet de la masse d'adsorbant.....	100
VII.1.3.2 Effet de la concentration initiale de la solution .....	101
VII.1.3.3 Effet du Ph .....	103
VII.1.3.4 Effet de la température.....	104
VII.1.3.5 Effet du traitement thermique de la bentonite .....	105

VII.I.4 Etude des isothermes d'adsorption .....	106
VII.I.5 Cinétique d'adsorption.....	111
VII.I.6 Etude thermodynamique d'adsorption .....	114
VII.I.7 Conclusion.....	116
<b>Partie II : Etude comparative d'adsorption entre la bentonite naturelle et la zéolithe synthétique .....</b>	<b>118</b>
VII.I.1 Introduction .....	118
VII.II.2 Adsorption des métaux lourds sur la zéolithe.....	118
VII.II.2.1 Etude de la cinétique d'adsorption.....	118
VII.II.2.2 Effet du pH de la solution sur l'adsorption.....	120
VII.II.2.3 Effet de la concentration en adsorbant.....	121
VII.II.2.4 Effet de la concentration initiale en métaux lourds.....	121
VII.II.3 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	123
VII.II.4 comparaison d'adsorption des métaux lourds par la bentonite naturelle et par la zéolithe synthétique.....	125
VII.II.4 Conclusion.....	126
<b>Partie III: Application du procédé couplé (adsorption-microfiltration) au traitement d'une solution colorée.....</b>	<b>128</b>
VII.III.1 Introduction.....	128
VII.III.2 Matériels et méthodes.....	129
VII.III.3 Résultats et discussion.....	130
VII.III.4 Conclusion.....	135
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>136</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>139</b>
<b>Publications et communications.....</b>	<b>148</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>149</b>