

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Génie civil et hydraulique

Réf :



جامعة محمد خيضر بسكرة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الهندسة المدنية و الري

المرجع:

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de
Doctorat LMD en : Hydraulique

Spécialité (Option) : Hydraulique urbaine

Thème

**Elimination du zinc par adsorption
et par coagulation-floculation**

Présentée par :

Larakeb Manal

Soutenue publiquement le 14/06/2015

Devant le jury composé de :

Pr. Guergazi Saâdia

Pr. Youcef Leila

Pr. Boudoukha Abderrahmane

Pr. Houichi Larbi

Professeur

Professeur

Professeur

Professeur

Président

Rapporteur

Examineur

Examineur

Université de Biskra

Université de Biskra

Université de Batna

Université de Batna

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS), à l'université Mohamed Khider - Biskra, sous la direction du professeur ACHOUR Bachir. Je tiens à remercier tout d'abord le professeur ACHOUR Bachir ainsi que le professeur ACHOUR Samia, de m'avoir permis de mener mes recherches dans le laboratoire de l'équipe qualité et traitement des eaux du même laboratoire de recherche.

Ma reconnaissance va plus particulièrement à madame Youcef Leila, professeur à l'université de Biskra, qui m'a encadré tout au long de ma thèse. Ma considération est inestimable. Ses remarques et critiques pertinentes m'ont conduit vers la bonne voie. Son soutien m'a permis de ne jamais faiblir et de poursuivre toujours plus loin mes travaux. Je tiens également à souligner que la confiance qu'elle a mise en moi a été un moteur à ma réussite. D'un point de vue relationnel, j'ai trouvé une relation cordiale et une écoute intéressée. J'ai énormément appris à ses côtés.

Mon respect aux membres du jury qui me feront l'honneur d'apprécier mon travail. J'exprime ma gratitude à mademoiselle GUERGAZI Saâdia, professeur à l'Université de Biskra, pour l'honneur qu'elle me fait en présidant mon jury de thèse. Je remercie également monsieur BOUDOUKHA Abderrahmane, professeur à l'Université de Batna, en acceptant de juger ce travail en qualité d'examineur. Mes remerciements vont également à monsieur HOUICHI Larbi, professeur à l'Université de Batna, pour m'avoir fait le plaisir de participer au jury de soutenance.

Mes remerciements s'adressent également à madame CHELOUAI Naima, ingénieur de laboratoire au département d'agronomie à l'université de Biskra, pour son aide précieuse dans le dosage du zinc dans mes échantillons d'eau par absorption atomique.

A l'issu de ce travail, Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à ma famille et à toutes les personnes qui m'ont aidé tout au long de mes années de recherche et pour m'avoir permis de mener cette thèse à bien.

Dédicace

Je remercie dieu tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et qui m'a guidé dans ma vie et aussi toutes les personnes aimables et serviables qui m'ont soutenu et qui ont contribué à mon enrichissement personnel commençant par mon très cher père pour son immense affection, sa bienveillance et sa tendresse qu'il m'a apporté durant toutes mes années d'études. Je pense également à ma douce et tendre mère qui a été toujours présente par ces conseils, sa bonté et ses encouragements infinis qui m'ont fortement aidé. Ces dédicaces seraient incomplètes sans les avoir adressées à mes chers frères : Mohammed El Kamel et Ahmed Islam, ma chère sœur Nabila, son époux Billel et la petite Assil Ritel. À tous ces gens-là, je serais éternellement reconnaissante.

Je voudrais également dédier ce travail au professeur Senoussi Mourad (université d'Oum El Bouaghi), Docteur Maza Nour Eddine (université d'Oum El Bouaghi) et Docteur Rouar Mohammed (université de Tebessa), qu'ils m'ont accompagné, aidé, soutenu et partagé avec moi des moments faciles et difficiles durant ces trois années.

Mes dédicaces s'adressent également à l'ensemble du personnel du laboratoire INSID (Oum El Bouaghi) et du laboratoire d'agronomie (université de Batna) particulièrement au professeur Rahal Redha. Sans oublier monsieur Yousfi Kheir Edine, (traducteur technique) pour les traductions en anglais.

Résumé

L'objectif de ce travail est de tester l'efficacité de deux procédés étant l'adsorption et la coagulation- floculation pour l'élimination du zinc des eaux.

Les essais ont été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées.

Les adsorbants choisis pour réaliser cette étude sont la bentonite de Mostaghanem et de Maghnia, le kaolin, la goethite, le charbon actif en grains et en poudre.

Les essais d'adsorption dans les trois milieux de dilution ont montré que les rendements obtenus en utilisant les bentonites sont nettement supérieurs à ceux obtenus en présence des autres adsorbants. Le procédé est plus efficace à pH basique. Le temps d'équilibre varie selon l'adsorbant et le milieu de dilution. Le rendement d'élimination du zinc augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant et l'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc (1 à 20 mg/l).

Pour le procédé de coagulation-floculation, les doses optimales du sulfate d'aluminium sont 60 et 150 mg/l en eau distillée et en eau minéralisée, respectivement pour le traitement des solutions contenant initialement 5 mg/l de zinc. L'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc et les meilleurs rendements sont obtenus en milieux basiques. Quel que soit l'adjuvant testé, les rendements d'élimination du zinc augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adjuvant.

Mots clés: Zinc, adsorption, bentonite, kaolin, goethite, charbon actif, coagulation-floculation, sulfate d'aluminium, minéralisation

Abstract

The aim of this work is to test the effectiveness of two processes being adsorption and coagulation-flocculation for the removal of zinc from water.

Testing was made with synthetic solutions of distilled water and mineralized waters.

The adsorbent selected for this study are the bentonite of Maghnia and Mostaghanem, kaolin, goethite, granulated and powdered activated carbon.

Tests of adsorption in three dilution medium showed that yields obtained using bentonites are significantly higher than those obtained in the presence of other adsorbents. The process is more efficient at alkaline pH. Equilibrium time varies according to the adsorbent and synthetic solution. Zinc removal efficiency increases with the increase of the dose of the adsorbent and the effectiveness of treatment decreases with the increase of the initial content of zinc (1 to 20 mg/l).

For the process of coagulation-flocculation, optimal doses of aluminum sulphate are 60 and 150 mg/l in distilled water and mineralized water, respectively for the treatment of solutions containing initially 5 mg/l of zinc. The effectiveness of the treatment decreases with the increase of the initial zinc content and better yields are obtained in basic medium. Whatever the adjuvant tested the elimination of zinc yields increase with increasing of the dose of the adjuvant.

Keywords: Zinc, adsorption, bentonite, kaolin, goethite, activated carbon, coagulation-flocculation, aluminum sulphate, mineralization.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تقدير مدى فعالية تقنيتين تتمثلان في الإمتزاز و التبختر- التكتل لإزالة الزنك من المياه. أجرينا التجارب في محاليل محضرة باستعمال الماء المقطر و مياه معدنية و جوفية. الممتزات التي تم اختيارها لإجراء هذه الدراسة هي بنتونيت من مستغام و أخرى من مغنية ، الكاولان ، القوتيت ، الكربون المنشط على شكل حبيبات و كذا على شكل مسحوق. تجارب الإمتزاز في الأوساط المائية الثلاث بينت أن مردودية إزالة الزنك باستعمال البنتونيت أكبر بكثير من التي تحصلنا عليها باستعمال الممتزات الأخرى . طريقة الإمتزاز أكثر فعالية في الوسط القاعدي. زمن التوازن يتغير حسب المادة الممتزة و حسب نوعية المحلول. مردودية إزالة الزنك تتحسن بزيادة كمية المادة الممتزة المستعملة و فعالية المعالجة تتناقص بزيادة تركيز الزنك (1 - 20 مغ/ل) .

بالنسبة لطريقة التبختر- التكتل، التركيز الأمثل لسولفات الألومنيوم كان 60 و 150 مغ/ل في الماء المقطر و في المياه المعدنية على التوالي والتي تحتوي على 5 مغ/ل من الزنك. فعالية هذه الطريقة من المعالجة تتناقص بزيادة التركيز الأولي للزنك وقد تحصلنا على أفضل مردود في الوسط القاعدي. مهما كانت المادة مساعدة المستعملة في عملية التبختر فان مردود إزالة الزنك من المياه يزداد بزيادة هذه المادة.

الكلمات المفتاحية: الزنك، الإمتزاز ، البنتونيت ، الكاولان، القوتيت ، الكربون المنشط ، التبختر- التكتل ، سولفات الألومنيوم ،

التعدن

Sommaire

SOMMAIRE

<i>Liste des tableaux</i>	I
<i>Liste des figures</i>	III

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

Première partie : Partie bibliographique

Chapitre 1 : Etat de connaissance sur le zinc

I.1 Introduction.....	3
I.2 Propriétés physico-chimiques du zinc	3
I.3 Origines du zinc	4
1.4 Déchets et émissions de zinc	6
I.5 Comportement du zinc	8
I.5 .1 Dans l'eau	8
I.5 .2 Dans les sols	8
I.6 Effets du zinc	9
I.6.1 Effets du zinc sur l'environnement	9
I.6.2 Effets du zinc sur la santé humaine	11
1.7 Normes de potabilité et de rejets industriels	14
1.8 Cas de pollution des eaux par le zinc en Algérie	15
1.9 Conclusion	17

Chapitre 2 : Aperçu sur les procédés d'élimination du zinc

II.1 Introduction	18
II.2 Elimination du zinc par adsorption	18
II. 2.1 Théorie de l'adsorption	18
II.2.1.1 Définition	18
II.2.1.2 Principe de l'adsorption	19
II.2.1.3 Types de l'adsorption	20
II.2.1.3.1 Adsorption physique	20
II.2.1.3.2 Adsorption chimique	20
II.2.1.4 Isothermes d'adsorption	21

II.2.1.4.1 Isotherme de Langmuir	21
II.2.1.4.2 Isotherme de Freundlich.....	22
II.2.1.5 Paramètres liés à l'adsorption	22
II.2.2 Elimination du zinc par adsorption sur les argiles	25
a-Propriétés des argiles	25
b- Mécanisme d'adsorption des cations minéraux sur les argiles	26
II.2.2.1 Elimination du zinc par adsorption sur la bentonite	28
a- Caractéristiques de la bentonite	28
b- Utilisation de la bentonite pour l'élimination du zinc	28
II.2.2.2 Elimination du zinc par adsorption sur le kaolin	29
a- Caractéristiques du kaolin	29
b- Utilisation du kaolin pour l'élimination du zinc	30
II.2.3 Elimination du zinc par adsorption sur charbon actif	31
a-Caractéristiques du charbon actif	31
b- Utilisation du charbon actif pour l'élimination du zinc	32
II.2.4 Elimination du zinc par adsorption sur les hydroxydes	34
a- Caractéristiques de la goethite	35
b- Utilisation de la goethite pour l'élimination du zinc	35
II.2.5 Elimination du zinc par utilisation d'autres adsorbants	35
II.3 Elimination du zinc par coagulation –floculation	39
II.3.1 Théorie de la coagulation-floculation	39
II.3.2 Limites d'utilisation de la coagulation-floculation pour éliminer les métaux lourds.	39
II.3.3 Paramètres liés à la coagulation-floculation	41
II.3.4 Travaux réalisés dans le domaine de la coagulation-floculation	43
II.4 Autres procédés d'élimination du zinc	46
II.4.1 Procédés membranaires	46
II.4.1.1 Ultrafiltration	46
II.4.1.2 Osmose inverse	47
II.4.1.3 Nanofiltration	48
II.4.1.4 Electrodialyse	49
II.4.2 L'échange d'ions	49
II.4.3 Méthodes électrochimiques	50
II.4.4 Flottation	51

II.4 .5 Précipitation chimique	53
II.4 .5.1 Précipitation de l'hydroxyde	54
II.4 .5.2 Précipitation des sulfures	54
II.5 Conclusion	55

Deuxième partie : Partie expérimentale

Chapitre 1 : Méthodologie expérimentale

I.1 Introduction	56
I.2 Solution mère de zinc	56
I.3 Caractéristiques physico-chimiques des milieux de dilution	56
I.4 Détermination des paramètres physico-chimiques	57
I.5 Méthode de dosage du zinc	58
I.5.1 Dosage du zinc par absorption atomique	58
I.5.2 Dosage du zinc par colorimétrie	60
I.6 Essais d'adsorption	61
I.6.1 Description des adsorbants utilisés	62
I.6.2 Protocole suivi pour les essais d'adsorption	63
I.7 Essais de coagulation-floculation	63
I.7.1 Coagulant utilisé	63
I.7.2 Protocole suivi pour les essais de coagulation-floculation	64
I.8 Conclusion	65

Chapitre 2 : Résultats des essais d'adsorption

II.1 Introduction	66
II.2 Résultats et discussion	66
II.2.1 Etude de la cinétique d'adsorption	66
II.2.2 Effet de la dose de l'adsorbant	74
II.2.3 Effet de la teneur initiale en zinc	78
II.2.4 Effet du pH	86
II.3 Conclusion	91

Chapitre3 : Résultats des essais de coagulation -floculation

III.1 Introduction	93
III.2 Résultats et discussion	93
III.2.1 Effet de la dose du coagulant	93
III.2. 2 Effet du pH de traitement	96
III.2.3 Effet de la teneur initiale en zinc	97
III.2. 4 Effet de la présence d'un adjuvant de coagulation - floculation.....	99
III.3 Comparaison entre l'élimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation ...	102
III.4 Conclusion	104
<i>Conclusion générale</i>	106
<i>Références bibliographiques</i>	109

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques du zinc.....	4
Tableau 2 : Teneurs naturelles en zinc (zinc total) dans l'environnement.....	5
Tableau 3 : Production mondiale et décharge du zinc.....	8
Tableau 4 : Emissions mondiales du zinc dans l'air en 1997	8
Tableau 5 : Effet du zinc sur l'environnement	10
Tableau 6 : Groupes de population présentant une demande élevée en zinc	11
Tableau 7 : Effet du zinc sur la santé humaine	13
Tableau 8 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels.....	14
Tableau 9 : Normes françaises pour les valeurs Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine et les valeurs limites des rejets industriels	15
Tableau 10 : Teneur moyenne du zinc dans les eaux de surface du bassin versant d'Oued El Arab.....	16
Tableau 11 : Résultats d'analyses physico-chimiques des eaux souterraines (Mekaikia et al,2007).....	16
Tableau 12 : Résultats des teneurs en zinc dans chaque unité industrielle (Kerdoud ,2006).....	17
Tableau 13 : Caractéristiques des minéraux	25
Tableau 14 : Propriétés du charbon actif.....	31
Tableau 15 : Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux	32
Tableau 16 :Texture du charbon actif	32
Tableau 17 : Résultats d'élimination du zinc par coagulation-floculation (Charemtanyarak, 1999).....	40
Tableau 18 : Elimination des métaux lourds par UF	47
Tableau 19 : Elimination des métaux lourds par RO	48
Tableau 20 : Elimination du zinc par un échangeur d'ion.....	50
Tableau 21 : Elimination des métaux lourds par électrochimie	51

Tableau 22 : Séparation des mélanges des métaux lourds par DAF. Conditions : 0,5 g/l de Chabazite, le pH 7,5, la concentration d'alimentation, 2 ppm chaque (Ni, Cu et Zn), 30 % recyclent le ratio et 30ppm Fe ⁺³ , 0,06 ppm Bufloc.....	52
Tableau 23: Elimination du zinc par flottation.....	52
Tableau 24 : Élimination des métaux lourds par précipitation chimique	53
Tableau 25 : Caractéristiques physico-chimique des eaux testées.....	56
Tableau26 : Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage du zinc par absorption atomique.....	59
Tableau 27: Donnée d'une courbe d'étalonnage pour le dosage du zinc par colorimétrie.....	61
Tableau 28: Caractéristiques physico-chimiques des bentonites de Maghnia et de Mostaghanem (ENOF, 1997).....	62
Tableau 29: Résultats optima des essais des cinétiques d'adsorption du zinc ([Zn] ₀ = 5 mg/l) sur chaque adsorbant (Dose de l'adsorbant = 1 g/l).....	69
Tableau 30 : Evolution du pH en fonction de la dose des adsorbants pendant les 6 heures d'agitation dans les milieux minéralisés.....	78
Tableau 31 : Evolution du pH en fonction de la teneur initiale en zinc pendant 6 heures d'agitation.....	82
Tableau 32 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich en eau distillée.....	85
Tableau 33: Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich en eaux minérales....	85

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Différents mécanismes d'adsorption et d'incorporation de ions métalliques par le sol.....	19
Figure2 : Adsorption chimique	20
Figure3 : Seuils de coupure des procédés de filtration	46
Figure 4 : Spectrophotomètre à absorption atomique utilisé pour le dosage du zinc dans l'eau.....	58
Figure 5 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un spectromètreà absorption atomique.....	59
Figure 6: Courbe d'étalonnage pour la mesure des ions zinc par absorption atomique.....	60
Figure 7: Spectrophotomètre utilisé pour le dosage du zinc par colorimétrie	61
Figure 8: Exemple d'une courbe d'étalonnage pour le dosage du zinc par colorimétrie.....	61
Figure 9: Floculateur de laboratoire utilisé pour les essais de coagulation floculation.....	64
Figure 10 : Evolution de la cinétique d'élimination du zinc ($[Zn]_0 = 5$ mg/l) par adsorption sur chaque adsorbant en eau distillée.(Dose de l'adsorbant égale à 1 g/l).....	67
Figure 11: Evolution de la cinétique d'adsorption du zinc ($[Zn]_0 = 5$ mg/l) sur chaque adsorbant en eau de Guedila (Dose de l'adsorbant = 1 g/l).....	68
Figure12 : Evolution de la cinétique d'adsorption du zinc ($[Zn]_0 = 5$ mg/l) sur chaque adsorbant en eau de forage (Dose de l'adsorbant = 1 g/l).....	68
Figure 13: Rendements optima des essais des cinétiques d'adsorption du zinc ($[Zn]_0 = 5$ mg/l) sur chaque adsorbant (Dose de l'adsorbant = 1 g/l).....	69
Figure 14 : Evolution du pH en fonction du temps d'agitation en eau distillée ($[Zn]_0=5$ mg/l, dose d'adsorbant =1 g/l).....	73
Figure 15 : Evolution du pH en fonction du temps d'agitation (dose d'adsorbant =1 g/l) en eau minérale Guedila	73
Figure 16 : Evolution du pH en fonction du temps d'agitation (dose d'adsorbant =1 g/l) en eau de forage.....	73
Figure 17: Evolution du rendement d'élimination du zinc ($[Zn]_0 = 5$ mg/l) en fonction de la dose de l'adsorbant en eau distillée.....	74
Figure 18: Effet de la masse de la bentonite de Mostaghanem sur les rendements d'élimination du zinc en eau de forage.....	74

Figure 19: Evolution du rendement d'élimination du zinc ($[Zn]_0 = 5 \text{ mg/l}$) en fonction de la dose de l'adsorbant en eau de Guedila.....	75
Figure 20 : Rendement optima des essais d'adsorption du zinc ($[Zn]_0 = 5 \text{ mg/l}$) sur chaque adsorbant en eau minéralisées et en eau distillée après 6 heures d'agitation (Dose de l'adsorbant=6g/l).....	76
Figure21 : Evolution du pH en fonction de la dose des adsorbants au temps d'équilibre en eau distillée.....	77
Figure 22: Variation du rendement d'adsorption de chaque adsorbant en fonction de la teneur initiale en zinc (dose de l'adsorbant 1g/l; temps d'agitation : Temps d'équilibre).....	79
Figure23: Variation du rendement d'élimination en fonction de la teneur initiale en zinc en présence de la bentonite de Mostaghanem en eau de forage (dose de l'adsorbant 1g/l. Temps d'agitation : 6 heures).....	79
Figure24: Variation du rendement d'adsorption de chaque adsorbant en fonction de la teneur initiale en zinc en eau de Guedila (dose de l'adsorbant 1g/l. Temps d'agitation = 6heures).....	80
Figure25 : Evolution du pH final, au temps d'équilibre, de traitement pour des concentrations initiales variables en zinc en eau distillé (dose de l'adsorbant 1g/l).....	82
Figure 26 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour chaque adsorbant en eau distillée (Dose de l'adsorbant (1 g/l), concentration du zinc (de 2 à 20 mg/l)).....	83
Figure 27 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour chaque adsorbant en eau minérale Guedila (Dose de l'adsorbant (1 g/l), concentration du zinc (de 1 à 20 mg/l)).....	84
Figure 28: Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour la bentonite de Mostaghanem en eau de forage (Dose de l'adsorbant (1 g/l), concentration du zinc (de 1 à 20 mg/l)).....	85
Figure 29: Effet du pH sur les rendements d'élimination du zinc par adsorption sur chaque adsorbant en eau distillée (Dose de l'adsorbant = 1 g/l, $[Zn^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$).....	87
Figure 30: Effet du pH sur les rendements d'élimination du zinc par adsorption sur la bentonite de Mostaghanem (a) et sur le CAG (b) en eau de Guedila (Dose de l'adsorbant = 1 g/l, $[Zn^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$).....	87
Figure 31 : Effet du pH sur les rendements d'élimination du zinc par adsorption sur la bentonite de Mostaghanem (a) et sur le CAG (b) en eau de forage. (Dose de l'adsorbant = 1 g/l, $[Zn^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$).....	88
Figure 32 : Comparaison entre les rendements optima d'adsorption du zinc sur la bentonite de Mostaghanem et sur le CAG en eau distillée, eau de Guedila et en eau de forage à différentes valeurs de pH et après 6 heures d'agitation ($[Zn^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$).....	89

Figure 33 : Evolution du rendement d'élimination du zinc ($[Zn^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$) en fonction de la dose du sulfate d'aluminium en eau distillée.....	93
Figure 34 : Evolution du rendement d'élimination du zinc ($[Zn^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$) en fonction de la dose du sulfate d'aluminium en eau de Guedila.....	94
Figure 35: Evolution du pH en fonction de la variation de la dose du coagulant	95
Figure 36 : Effet du pH sur le rendement d'élimination du zinc par coagulation-floculation en eau distillée (dose de SA =60 mg/l, $[Zn]_0 = 5\text{mg/l}$).....	96
Figure 37 : Effet du pH sur le rendement d'élimination du zinc par coagulation-floculation en eau de Guedila (dose de SA = 150 mg/l, $[Zn]_0 = 5\text{mg/l}$).....	96
Figure 38 : Comparaison entre les rendements optima d'élimination du zinc (5 mg/l) par coagulation-floculation en eau distillée et eau de Guedila à différentes valeurs de pH.....	97
Figure 39 : Effet de teneur initiale en zinc sur le rendement d'élimination du zinc par coagulation-floculation en eau distillée (SA=60mg/l).....	98
Figure 40 : Effet de teneur initiale en zinc sur le rendement d'élimination du zinc par coagulation -floculation en eau de Guedila (SA=150mg/l).....	98
Figure 41 : Evolution du pH final en fonction de la variation de la teneur initiale en zinc....	98
Figure 42 : Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation sur le rendement d'élimination du zinc en eau distillée ($[Zn]_0=5\text{mg/l}$, SA=60mg/l).....	99
Figure 43: Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation sur le rendement d'élimination du zinc en eau de Guedila ($Zn=5\text{mg/l}$, SA=150mg/l).....	99
Figure 44 : Effet de la variation de la dose de la goethite et du kaolin sur le rendement de l'élimination du zinc en eau distillée ($[Zn^{2+}]_0 =5\text{mg/l}$, SA = 60mg/l).....	100
Figure 45: Evolution du pH avec la variation de la dose de l'adjuvant en eau distillé ($[Zn^{2+}]_0=5\text{mg/l}$, SA = 60mg/l)	101
Figure 46 : Evolution du pH en fonction de la variation de la dose de l'adjuvant en eau de Guedila ($[Zn^{2+}]_0=5\text{mg/l}$, SA=150mg/l).	101
Figure 47: Rendement optima d'élimination de 5 mg/l de Zn en présence de 60 mg/l du SA et de 12mg/l de chaque adjuvant en eau distillée	102
Figure 48 : Rendement optima d'élimination de 5 mg/l de Zn en présence de 150 mg/l du SA et de 200 mg/l de chaque adjuvant en eau de Guedila.).....	102
Figure 49 : Rendement optima d'élimination du 5mg/l du zinc en eau distillée par adsorption (1g/l de chaque adsorbant) et par coagulation-floculation (60 mg/l de sulfate d'aluminium, 12 mg/l de chaque adjuvant).....	103

Figure 50 : Rendement optima d'élimination de 5mg/l du zinc en eau de Guedila par adsorption (1g/l de chaque adsorbant) et par coagulation-floculation (150 mg/l de SA, 200 mg/l de chaque adjuvant).....103

Figure 51 : Rendement optima d'élimination de 5mg/l du zinc en eau distillée par adsorption (12 mg/l de chaque adsorbant) et par coagulation-floculation (60 mg/l de SA, 12mg/l de chaque adjuvant).....104

Introduction générale

Introduction générale

Pour satisfaire aux normes de potabilité des eaux, il va falloir éliminer les polluants organiques, azotés et phosphorés, toxiques, microbiologiques.... Parmi ces polluants on trouve les métaux lourds qui sont dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal, ce qui a provoqué les pouvoirs publics à mettre en place des législations de plus en plus sévères vis-à-vis des rejets d'origines diverses (industrielles, urbaines ou agricoles) (OMS, 1989; PNUD, 2006). Les métaux lourds comme le zinc peuvent entraîner des nuisances mêmes lorsqu'ils sont rejetés en quantité très faibles car leur toxicité se développe par bioaccumulation (Bernard, 1994).

Le zinc est présent de façon naturelle dans l'air, l'eau et le sol sous forme de minerais de sulfures, de carbonates ou de silicates. Son origine anthropique est due à des effluents domestiques, industriels ou agricoles. Il est un élément essentiel pour tous les organismes vivants, y compris l'homme. Des protéines et des enzymes renfermant du zinc participent à tous les aspects du métabolisme (IZA, 1997). Mais quand la dose du zinc dans le corps humain dépasse la norme, il cause des effets indésirables sur la santé comme le vertige, une léthargie, une difficulté à marcher et à écrire, une fièvre, et à long terme causera aussi des maladies chroniques telles qu'un endommagement du pancréas, et un dysfonctionnement lent du foie (Murphy, 1970 ; Barceloux, 1999).

Les eaux résiduaires de certaines industries en Algérie contiennent le zinc à des teneurs largement supérieures aux normes, de tels rejets peuvent causer des effets indésirables aussi bien vis-à-vis de la faune aquatique que de la flore. Quelques études en Algérie ont données une idée sur ce danger de pollution. Il s'est avéré que les réserves d'eaux naturelles de certaines régions à proximité de zones industrielles, dont le zinc entre dans la constitution de leurs rejets, sont contaminées (Derradji et al., 2003; Gaagai et Benchaiba, 2012).

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution ont été développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y'a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la coagulation-floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires (Degremont, 1989) et l'adsorption sur différents matériaux comme les argiles (Abdelouahab et al., 1987 ; Sen et Gomez, 2011 ; Mohammed-Aziz , 2013 ; Larakeb et al., 2014) et les hydroxydes (Bolland et al., 2008; Spathariotis et Kallianou,2007).

A partir de cela est venue l'idée principale de cette étude qui consiste à étudier l'élimination du zinc par adsorption et par coagulation -floculation en solutions synthétiques d'eau distillée et en eaux minéralisées en utilisant la bentonite de Mostaghanem, la bentonite de Maghnia, le kaolin, la goethite, le charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG) comme adsorbants et comme adjuvants de coagulation -floculation au sulfate d'aluminium.

Ce manuscrit regroupe deux parties :

-La première partie est relative à une synthèse bibliographique. Nous avons jugé utile de rappeler dans un premier chapitre quelques généralités sur les propriétés du zinc, son origine, son importance et ses effets indésirables. On donnera également une idée sur la réglementation concernant le zinc et sa présence dans les eaux et sur la pollution des eaux par cet élément en Algérie.

Le deuxième chapitre traite les différents procédés d'élimination du zinc y compris l'adsorption et la coagulation-floculation.

-La seconde partie est dédiée aux essais expérimentaux et elle est présentée en trois chapitres. Nous décrivons dans le premier chapitre la méthodologie expérimentale, le matériel et le protocole suivi pour réaliser les essais. Le deuxième chapitre est consacré à la représentation des différents résultats des essais d'adsorption et le troisième chapitre exposera les résultats des essais de coagulation-floculation.

-Pour les essais d'adsorption, différents paramètres réactionnels seront étudiés afin d'optimiser l'élimination du zinc par utilisation de chaque adsorbant. Les paramètres réactionnels étudiés sont la cinétique de rétention du zinc par l'adsorbant, le pH de traitement, la teneur initiale du zinc, la dose de l'adsorbant et la minéralisation du milieu.

-Pour les essais de coagulation-floculation, il va falloir étudier certains paramètres réactionnels essentiels. Commenant par la dose du coagulant, le pH de traitement, la teneur initiale du Zinc en solution, l'utilité de l'ajout d'un adjuvant de coagulation et l'effet de la minéralisation totale pour optimiser l'efficacité de ce procédé vis-à-vis de l'élimination du zinc.

Enfin nous terminerons par une conclusion générale qui sera un rappel de l'objectif de la thèse et qui rassemblera les résultats des expériences réalisées avec une proposition de quelques perspectives.

Première partie :
Partie bibliographique

Chapitre 1 :

Etat de connaissance sur le zinc

1.1 Introduction

Les accroissements démographiques, économiques et urbains sont à l'origine de différentes sources de pollution environnementale, en particulier dans les pays en voie de développement (OMS, 1989; PNUD, 2006). Les trois principales sources de pollution sont : les rejets urbains, agricoles et industriels. On peut citer plusieurs types de pollutions comme l'organique, la pollution azotée et phosphorée, toxique, microbiologique et par les matières en suspension (Panorama, 2007). Parmi ces sources de pollutions, la production des eaux usées industrielles, souvent rejetées dans le milieu récepteur (mer, rivières, sols) sans traitement préalable, provoque une dégradation de la qualité physico-chimique et biologique de ce milieu et génère de nombreuses maladies hydriques (OMS, 1989; PNUD, 2006).

Ces polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 , Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse (Bernard, 1994). Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure. Il est indispensable d'éliminer tous les métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leurs quantités en dessous des seuils admissibles définies par les normes (Amirouche, 2011). Parmi ces métaux on trouve le zinc, c'est un élément essentiel pour tous les organismes vivants, y compris l'homme et la vie moderne serait tout à fait inconcevable sans zinc (IZA, 1997), il est nécessaire en quantité généralement faible (Pichard et al, 2005). En dépassant la norme admise il devient toxique car sa toxicité se développe par bioaccumulation.

Le présent chapitre a pour objectif de présenter les caractéristiques du zinc, la présence du zinc dans les eaux et dans l'environnement, les effets du zinc sur l'organisme et sur l'environnement. On donnera également une idée sur la réglementation concernant le zinc et sa présence dans les eaux et sur la pollution des eaux par cet élément en Algérie.

1.2 Propriétés physico-chimiques du zinc

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn, de numéro atomique 30, de masse atomique $65,37\text{g.mol}^{-1}$ (Tableau1). Il occupe le 12^{ème} groupe et la période 4 dans le tableau périodique. Il existe 5 isotopes stables de zinc: ^{64}Zn (48,6%), ^{66}Zn (27,9%), ^{67}Zn (4,1%), ^{68}Zn (18,8%), ^{70}Zn (0,6%) (Moore,1991).

Son nom dérive du nom zinke en ancien allemand, lié à l'apparence du zinc refroidi dans un récipient de coulée exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable (Arris, 2008).

Le zinc est un métal ductile de couleur bleu gris, il réagit avec les bases et les acides au contact de l'air. Il est classé comme le 24^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre avec une concentration moyenne de 70 mg/kg de matière sèche. Les principaux minerais de zinc sont des sulfures tel que la sphalérite (ZnS cubique) et la wurtzite (ZnS hexagonal), des carbonates (ZnCO₃), smithsonite ou calamine et des silicates tel que la willémitte (ZnSiO₄) (Moore, 1991).

Tableau1 : Propriétés physico-chimiques du zinc (IZA, 1997).

Numéro atomique	30
Masse atomique	65,37 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7,11 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	420 °C
Température d'ébullition	907 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,138 nm
Rayon ionique	0,074 nm (+2)
Isotopes	5
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Energie de première ionisation	904,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1723 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,763 V

1.3 Origines du zinc

Le zinc fait partie de la nature. La plupart des roches et de nombreux minéraux en contiennent dans des proportions diverses. Il est également présent de façon naturelle dans l'air, l'eau et le sol (IZA, 1997).

Dans la nature, le zinc se présente surtout sous forme de minerai de sulfures, de carbonates ou de silicates. D'ordinaire, le minerai est grillé pour donner de l'oxyde qui est, soit réduit avec du carbone pour produire du métal, soit dissous dans de l'acide sulfurique et la solution ainsi obtenue est soumise à électrolyse pour recueillir le métal. Celui-ci doit être encore purifié par distillation (OCDE ,1995).

À certains endroits, le zinc a été concentré à des niveaux beaucoup plus importants (Tableau 2) sous l'influence de procédés géologiques, géochimiques, des variations saisonnières, ainsi que de diverses conditions biologiques et physico-chimiques (IZA, 1997).

Longtemps avant la découverte du zinc en tant que métal, des minerais de zinc étaient déjà utilisés pour fabriquer le laiton, alliage de cuivre et de zinc, et des sels de zinc, à des fins médicales. On a retrouvé des objets en laiton en provenance de Babylonie et d'Assyrie et remontant au 3^{ème} millénaire avant J.C., de même qu'en provenance de Palestine et remontant à l'époque allant de 1400 à 1000 ans avant J.C.

La première adjonction de zinc au cuivre, pour fabriquer un bijou retrouvé à Rhodes, date d'environ 500 ans avant J.C. Même si le zinc a depuis lors été utilisé pour la fabrication du laiton, par exemple, beaucoup de siècles se sont écoulés avant qu'il ne puisse être identifié comme métal. Le mot « Zinc » n'est apparu qu'au XVII^{ème} siècle, au moment de la redécouverte du matériau.

Etant donné que le zinc se trouvant dans la nature se présente exclusivement sous la forme de composés, sa fabrication s'effectue d'abord à partir du carbonate de zinc, un sel de zinc. Le zinc convenait en particulier pour les alliages avec d'autres métaux et c'est la raison pour laquelle il a d'abord été utilisé en tant que composant de pièces de monnaie. Les minerais de zinc sont certes utilisés depuis l'âge du bronze, mais ce n'est que beaucoup plus tard qu'on n'a constaté que le zinc était un élément, c'est-à-dire une matière de base ne pouvant pas être soumise à une décomposition plus poussée. Jusqu'à la fin du XVIII^{ème} siècle, le zinc était importé d'Inde et était considéré comme étant très cher (Schönnenbeck et Neumann, 2012).

Tableau 2 : Teneurs naturelles en zinc dans l'environnement (IZA, 1997).

		Teneur
Air (campagne) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		0,01 - 0,2
Sols (général) (mg/ kg de matière sèche)		10 - 300
Roches (ppm)		
	- roches éruptives basaltiques	48 - 240
	- roches éruptives granitiques	5 - 140
	- schistes et argiles	18 - 180
	- grès	2 - 41
	- schistes noirs	35 - 1500
Amas de minerais isolés (%)		5 - >15

Tableau 2 : Teneurs naturelles en zinc dans l'environnement (IZA, 1997) (suite et fin).

Eaux de surface ($\mu\text{g/l}$)	Type d'environnement :	
		- Océans ouverts (surface)
	- Mers côtières / mers intérieures	0,5 - 1
	- Eau douce :	
	* Rivières de plaines alluvionnaires riches en éléments nutritifs et en oligo-éléments (exemple. plaines européennes)	5 - 40
	* Rivières de montagnes issues de formations géologiques anciennes et fortement lessivées (exemple. montagnes rocheuses)	<10
	* Lacs importants (exemple. grands lacs d'Amérique du Nord)	0,09 - 0,3 (dissous)
	* Courants riches en zinc s'écoulant au travers de zones de minéralisation	>200

1.4 Déchets et émissions de zinc

Les métaux lourds se trouvent dans les déchets industriels. Les principaux métaux sont le cuivre, le chrome, le nickel et le zinc à cause de la diversité de leurs applications industrielles. Les secteurs industriels sont nombreux et variés. En effet, les industries d'extraction et de traitement des métaux lourds rejettent des eaux usées chargées en métaux (cadmium, arsenic, zinc, plomb...). Il y a aussi les industries des traitements de surface (chrome, cadmium...), de production de peintures (zinc, cadmium...), de tannerie (chrome), de production d'insecticides et d'herbicides (cuivre) et celles de fermentation (Duverneuil et al.1997).

Le zinc permet de protéger contre la corrosion l'acier et d'économiser des ressources précieuses comme les minerais de fer et de l'énergie. En prolongeant la durée d'utilisation de l'acier. Le zinc prolonge également la durée de vie des investissements en capitaux, ce qui dans le cas des infrastructures publiques comme les routes, les ponts, les ports et la distribution d'énergie et d'eau (IZA, 1997). Le deuxième usage en importance du zinc est dans la fabrication de laiton et de bronze pour les pièces de plomberie et pour les composantes des systèmes de chauffage et de climatisation. De plus, il y a eu beaucoup de recherches sur l'utilisation de zinc dans les piles, dont la pile zinc-air développée récemment pour les ordinateurs personnels. Cette pile dure trois fois plus longtemps que les piles nickel-cadmium

et peut être recyclée. La poudre de zinc est utilisée dans la production de piles sans mercure (Environnement Canada, 1996).

Le tableau 3 donne une idée sur la production mondiale et sur la décharge du zinc dans l'environnement.

Comme on l'a vu précédemment, à part certaines applications spéciales, le zinc n'est en soi que peu utilisé comme métal dans des produits finis et par conséquent, sauf dans le cas des résidus de l'industrie de galvanisation et d'autres applications beaucoup moins importantes, le zinc ne se présente pas d'ordinaire comme un déchet distinct isolé (OCDE, 1995).

Les émissions contrôlées ou ponctuelles proviennent de sources stationnaires et peuvent être facilement réduites à l'aide de systèmes traditionnels de dépollution tels que des électrofiltres ou des filtres à manche (IZA, 1997).

Les émissions volatiles (Tableau 4) proviennent de sources telles que des stocks de réserve extérieurs, des opérations de manutention ou de transfert, des véhicules, des fuites de bâtiments ou de toitures, des opérations de maintenance ou des incidents survenant dans des usines (Ayres, 1997).

Une quantité importante du zinc présent dans les eaux de surface se retrouve finalement dans les sédiments des rivières, des estuaires et des zones côtières où elle se lie à des matériaux inorganiques et organiques, réduisant ainsi sa biodisponibilité (IZA, 1997).

Les couches sédimentaires formées dans les rivières au cours des dernières années présentent des concentrations décroissantes en zinc (IZA, 1997).

Les particules de zinc en suspension dans l'atmosphère se déposent sur le sol et sur les eaux de surface. Dans le sol, le zinc s'associe aux argiles, aux matériaux organiques, ..., en fonction des propriétés physico-chimiques du sol concerné, comme le pH ou la teneur en matières organiques. Ces différents facteurs déterminent la solubilité du zinc contenu dans le sol et par conséquent sa biodisponibilité pour les organismes vivants. Des variations du pH du sol, par exemple, entraînent des modifications importantes de la biodisponibilité du zinc dans le sol. Les sols et les sédiments constituent des éléments de l'environnement plus statiques que l'air et les eaux de surface (IZA, 1997).

Tableau 3 : Production mondiale et décharge du zinc (Moore, 1991).

Métal	La production mondiale				La quantité déchargée dans l'environnement (M.t)	Les grands producteurs	Les grands consommateurs
	1930 (M.t)	1960 (M.t)	1980 (M.t)	Récemment (M.t/an)			
Zinc	1,394×10 ³	3,286×10 ³	5,229×10 ³	7×10 ³	77-373×10 ³	Canada, Russie, Australie, Pérou, Chine.	USA, Japon, Russie, Chine

M.t : million tonne

Tableau 4 : Emissions mondiales du zinc dans l'air en 1997 (Ayres, 1997).

	Energie (M.t)	Fonte, raffinage, fabrication (M.t)	Procédé de fabrication (M.t)	commerce, déchet d'incinération et de transport (M.t)	Contribution anthropogénique totale (M.t)	Contribution d'Activités naturelles (M.t)
zinc	16,8	72,5	33,4	9,2	132,0	45,0

1.5 Comportement du zinc

1.5.1 Dans l'eau

Le zinc existe dans l'eau sous diverses formes : ion hydraté ($Zn(H_2O)^{2+}$), zinc complexé par les ligands organiques (acides fulviques et humiques), zinc adsorbé sur la matière solide, oxydes de zinc,...

La spéciation du zinc dans le compartiment aquatique est un phénomène très complexe qui dépend de nombreux facteurs abiotiques tels que le pH, la quantité de matière organique dissoute, le potentiel redox,...

Le chlorure de zinc et le sulfate de zinc sont très solubles dans l'eau, mais peuvent s'hydrolyser en solution pour former un précipité d'hydroxyde de zinc, sous conditions réductrices. Un pH faible est nécessaire pour maintenir le zinc en solution (Pichard et al, 2005).

1.5.2 Dans les sols

Dans l'environnement, le zinc se trouve principalement à l'état d'oxydation +2 (souvent sous la forme ZnS). Mais plusieurs autres formes ioniques peuvent se trouver dans le sol.

Le zinc s'accumule à la surface des sols. Dans les cas de contamination superficielle, rares sont ceux où le zinc a migré en profondeur. Le gradient de zinc diminue puis croît avec la profondeur parallèlement avec la teneur en argile et en fer (Pichard et al, 2005).

L'adsorption du zinc, dans le sol, peut se faire selon deux mécanismes :

- En milieu acide, par échange de cations,
- En milieu alcalin, par chimisorption, sous l'influence des ligands organiques.

Les échanges de cations après adsorption du zinc se font dans l'ordre préférentiel suivant : $H^+ < Ca^{2+} < Mg^{2+} < K^+ < Na^+$. La matière organique du sol retient le zinc sous des formes stables (complexes avec les acides humiques et fulviques). Les minéraux argileux, les hydroxydes, le pH et la salinité sont les principaux facteurs qui contrôlent la solubilité du zinc. Un pH élevé (> 7) permet une meilleure adsorption du zinc. Une augmentation de la salinité du milieu entraîne la désorption du zinc dans les sédiments. La matière argileuse peut retenir le zinc assez fortement. Cette adsorption sur les surfaces argileuses peut expliquer la forte dépendance au pH de la rétention du zinc sur les sols. A pH élevés, où la concentration en composés organiques est forte, le zinc se complexe dans la matière organique.

Les oxydes ou hydroxydes de fer et de manganèse et certaines argiles ont la capacité d'adsorber le zinc et ont tendance à retarder sa mobilité dans le sol. Sous conditions anaérobies et en présence d'ions sulfure, la précipitation de sulfure de zinc limite la mobilité du zinc (le sulfure de zinc étant insoluble).

Le zinc sous forme soluble, comme le sulfate de zinc, est assez mobile dans la plupart des sols. Cependant, relativement peu de sols présentent du zinc sous forme soluble et la mobilité du zinc est donc limitée par un faible taux de dissolution. Par conséquent, le déplacement du zinc vers l'eau souterraine est très lent. Même s'il a été apporté au sol sous forme soluble (irrigation avec de l'eau usée), il est rapidement converti dans ses formes chimiques les moins actives (complexes organiques et surtout précipités minéraux) (ATSDR, 1994).

1.6 Effets du zinc

1.6.1 Effets du zinc sur l'environnement

Au cours de leur évolution, tous les organismes vivants puisent le zinc disponible dans leur environnement et l'utilisent pour des fonctions spécifiques de leur métabolisme. Par conséquent, tous les organismes vivants sont conditionnés par les concentrations en zinc biodisponibles dans leur environnement naturel, concentrations qui ne sont en outre pas constantes mais soumises à des variations saisonnières (IZA, 1997).

Le zinc est nécessaire aussi en quantité généralement faible, à la vie d'un grand nombre d'organismes. L'accumulation du zinc dans l'organisme est régulée pour de nombreuses espèces, par exemple chez les mollusques, les crustacés, les poissons et les mammifères

(Pichard et al, 2005). Le tableau 5 résume les effets du zinc sur les plantes, poissons et invertébrés.

Tableau 5 : Effet du zinc sur l'environnement (Moore, 1991).

Sur les plantes	Sur les poissons	Sur les invertébrés
<ul style="list-style-type: none"> • Diminution de la production cellulaire. • Perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien 	<ul style="list-style-type: none"> • La réduction de la désorption minérale. • La réduction de la calcification squelettique. • Des effets tératogènes dans l'étape d'embryogénèse et une réduction de la croissance. Concentration létale est 0,5 à 5 mg/l. 	<ul style="list-style-type: none"> • La diminution progressive de la capacité de la régulation osmotique. • La concentration létale périodique >100mg.

Le zinc peut s'accumuler dans les organismes aquatiques, mais les valeurs de la bioaccumulation décroissent lorsque l'on monte dans la chaîne trophique. Cela peut s'expliquer par une régulation plus importante dans les organismes "supérieurs". En conséquence, il semble que le potentiel de biomagnification soit faible (Pichard et al, 2005).

Chez les mammifères en particulier, l'absorption et l'excrétion du zinc sont régulés afin de maintenir une teneur constante en zinc quel que soit le niveau d'exposition. En conséquence, le potentiel de bio-accumulation du zinc est faible chez les mammifères.

Le zinc est plus facilement mobile et disponible dans les sols légers (sous conditions oxydantes) et acides, et lorsque le sol a une faible capacité d'échange de cations.

La fraction de zinc liée aux oxydes de fer et de manganèse est la plus facilement assimilable par les plantes. Parmi les facteurs qui affectent la disponibilité du zinc dans les sols, les paramètres du sol, tels que la quantité totale de zinc, le pH, la matière organique, les sites d'adsorption, l'activité microbienne, l'humidité, jouent un rôle important (Alloway, 1995 ; Adriano, 1986). Il existe probablement une compétition avec les autres métaux mobiles sur les sites d'adsorption du zinc.

L'immobilisation du zinc a un impact important sur les déficiences dans les plantes. Cette rétention du zinc intervient dans les sols riches en calcium et en phosphore, dans les sols aérés contenant des composés sulfurés et dans les sols contenant de grandes quantités de minéraux saturés en calcium ou en hydroxydes. Le zinc présent dans les boues de station d'épuration, sous forme de complexes organiques est très mobile dans le sol et facilement

biodisponible (Kabata-Pendias et Pendias, 1992). Cependant, une étude de Mortvedt et Giordano (1975), réalisée sur des plantations à différents temps d'incubation de boues ($ZnSO_4$) sur le sol a montré que le zinc des boues devenait moins biodisponible avec le temps (Pichard et al, 2005).

Généralement, Mortvedt et Giordano en (1975), confirment qu'une augmentation de la concentration en zinc dans le sol provoque une augmentation dans les tissus des plantes. Cette concentration est plus élevée pour les plantes maturées recevant un traitement aux boues que pour les plantes ayant poussé sur un sol traité avant culture (Pichard et al, 2005).

Les organismes vivants peuvent croître et se développer de façon optimale lorsque leurs exigences cellulaires en cet élément sont satisfaites. Mais quand la consommation en zinc est trop faible, des problèmes de carence apparaissent et des effets défavorables peuvent être observés. En revanche, une consommation trop importante peut s'avérer toxique. Entre ces deux extrêmes, chaque organisme vivant possède une gamme de concentration relative à chacun des éléments essentiels et à l'intérieur de laquelle ses exigences sont satisfaites (IZA, 1997).

1.6.2 Effets du zinc sur la santé humaine

Le zinc joue un rôle essentiel dans le métabolisme de l'être humain. Il est par exemple vital pour le fonctionnement correct de plus de 200 enzymes, pour la stabilisation de l'ADN et l'expression des gènes, ainsi que pour la transmission des signaux du système nerveux.

Le corps humain contient 2 à 3 g de zinc (pour 7 g de fer), que l'on retrouve partout dans le corps mais avec toutefois des concentrations plus élevées dans les muscles, le foie, les reins, les os et la prostate (IZA, 1997). Parfois le corps humain demande une dose élevée du zinc, comme il est présenté sur le tableau 6.

Tableau 6 : Groupes de population présentant une demande élevée en zinc (IZA, 1997).

• Enfants et adolescents : Demande accrue due à la croissance
• Femmes enceintes et allaitantes : Résorption plus importante par le fœtus et dans le lait
• Personnes âgées : Fonctions corporelles réduites, alimentation non équilibrée
• Personnes exerçant un travail : Augmentation générale de la demande physique dure
• Diabétiques et alcooliques : Rejet plus important
• Fumeurs : Absorption réduite
• Patients atteints de blessures graves : Pertes importantes et demandes accrues

On connaît que le zinc joue un rôle pertinent dans la croissance et le développement. Les mécanismes de base d'action de cet oligo-élément sont intimement liés avec la structure et l'action d'enzymes innombrables impliquées dans beaucoup de processus métaboliques différents (Brandao-Neto et al, 1995). À cet égard, quand le zinc agit spécifiquement sur la croissance de cartilage il est impliqué dans les réactions enzymatiques multiples qui ceci font un événement de multifactorielle. Ainsi, nous pouvons diviser les actions de zinc dans trois types distincts :

- 1) Action sur le goût et l'acuité d'odeur, règlement d'appétit et le règlement de la consommation alimentaire.
- 2) Exécutent sur l'ADN et Synthèse d'A.R.N. stimulant.
 - a) Reproduction cellulaire et différenciation de chondrocytes, osteoblasts et fibroblastes;
 - b) Transcription cellulaire culminant dans la synthèse de somatomedin-C (foie), phosphatase alcalin, collagène et la protéine.
 - c) L'hydrate de carbone et le métabolisme de lipide, qui est intimement rapproché des mécanismes d'odeur, le goût, l'appétit et l'utilisation de la consommation d'alimentation.
- 3) Exécutent sur la médiation hormonale en participant dans :
 - a) GH la synthèse et la sécrétion dans des cellules somatomammotroph,
 - b) L'action de GH sur la production du foie somatomedin-C
 - c) Somatomedin-C l'activation dans le cartilage d'os.

En plus de ces fonctions multiples, le zinc agit aussi réciproquement avec d'autres hormones d'une façon ou d'une autre liées à la croissance d'os comme la testostérone, des hormones de thyroïde, l'insuline et la vitamine D. L'intégration de ces mécanismes contribue au fonctionnement physiologique parfait d'os (Brandao-Neto et al, 1995).

Pichard et al (2005), ont démontré la présence du zinc dans l'organisme humain par les études citées ci-dessous :

Les os et les muscles contiennent respectivement 30 et 60 % de la quantité totale de zinc présente dans le corps (Wastney et al, 1986). Les organes contenant des quantités mesurables de zinc sont le foie, le tractus gastrointestinal, les reins, la peau, les poumons, le cœur, le cerveau et le pancréas (Llobet et al, 1988 ., Bentley et Grubb, 1991).

Des concentrations élevées en zinc ont été également détectées au niveau de la prostate (Forssen, 1972), de la rétine et du sperme (Bentley and Grubb, 1991). Les niveaux en zinc peuvent varier considérablement d'un individu à l'autre (Forssen, 1972) et évoluent avec l'âge

(Schroeder et al, 1967). La pénétration du zinc dans l'organisme se fait principalement par voie orale (via la nourriture). En milieu professionnel, l'exposition par inhalation peut être également importante. La voie cutanée reste marginale, bien que le zinc fasse partie de certaines préparations pharmaceutiques ou cosmétiques.

Le zinc absorbé est transporté de façon active au niveau du plasma (Cousins, 1985). Il est en majorité complexé à des ligands organiques (Gordon et al, 1981) tels que l'albumine ou certains acides-aminés. Sous cette forme, le zinc est facilement échangeable et peut se lier à diverses protéines tissulaires dont les métallothionéines dans le foie et les reins. Une faible partie du zinc circulant est piégée au niveau de la macroglobuline et ce complexe ne peut se dissocier qu'au niveau du foie (Henkin, 1974).

Le zinc se répartit de façon non sélective dans les différents organes et tissus.

D'après l'association internationale du zinc ; Les symptômes liés à une carence en zinc sont la réduction des sensations de goût et d'odorat, des troubles de la peau, une léthargie mentale ainsi qu'une diminution de la fertilité.

L'ingestion massive de sels ou de chélates de zinc (225 à 570 mg de zinc-métal) entraîne des nausées et des vomissements avec ou sans diarrhée, mais sans corrosion du tractus gastro-intestinal ni trouble neurologique ou hépatique (Barceloux, 1999). L'ingestion de 12 g de zinc-métal en deux jours a été associée à une sensation d'ébriété, une léthargie, des céphalées et une légère ataxie, mais non à des troubles gastro-intestinaux (tableau7).

L'intoxication chronique par ingestion de zinc à des doses supérieures ou égales à 50 mg/jour de zinc-métal pendant plusieurs semaines se traduit surtout par une hypocuprémie (propriété d'ailleurs utilisée pour traiter la maladie de Wilson), une anémie sidérolastique et une neutropénie, sans signe d'irritation gastro-intestinale (Barceloux, 1999).

Tableau 7 : Effet du zinc sur la santé humaine (Moore, 1991)

Effet aigues	Effet chronique
Crampes d'estomac, diarrhée, vomissement, nausées, fièvre, irritation et anémie	Endommagement du pancréas, perturbation du métabolisme des protéines, dysfonctionnement lent du foie et artériosclérose

Parmi les effets indésirables aussi du zinc dans le cas d'excès de la consommation de ce métal le cas d'un adolescent de 16 ans ayant ingéré 12 g de zinc métal en deux jours par voie orale (144 mg/kg le premier jour puis 57 mg/kg le second), a présenté les symptômes suivants: vertige, léthargie, difficulté à marcher et à écrire mais pas de lésions gastro-intestinales (Murphy, 1970). Il a été montré que l'ingestion de sulfate de zinc pouvait induire

des désordres gastrointestinaux à la dose de 2 mg Zn²⁺/kg (Moore, 1978 ; Samman et Roberts, 1987).

Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours. Le zinc peut être un danger pour les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait.

Pichard et al (2005) affirment que suivant plusieurs études réalisées en milieu professionnel et correspondant à des expositions par inhalation, on n'a pas montré d'augmentation significative de l'incidence des cancers en relation avec l'exposition au zinc.

1.7 Normes de potabilité et de rejet industriel

En Algérie, la demande en eau que ça soit pour l'AEP, l'agriculture ou l'industrie ne cesse de croître (Gaagai et Benchaïba, 2012). Pour satisfaire aux normes de potabilité ou bien de rejet dans l'environnement il est nécessaire d'éliminer toutes sortes de pollution quel que soit organique ou inorganique comme par exemple le cas des eaux résiduaires de certaines industries. Ces eaux contiennent des éléments à des teneurs largement supérieures aux normes de rejets, de tels rejets peuvent causer des effets indésirables aussi bien vis-à-vis de la faune aquatique que de la flore.

Selon le journal officiel de la république algérienne (JORA, 2000) ; la concentration maximale en zinc ne doit pas dépasser 5 mg/l en eau de source.

La république algérienne a même fixé les valeurs limites des rejets d'effluents industriels. Selon (JORA, 2006), les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels sont définies dans le tableau 8.

Tableau 8 : Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents liquides industriels (JORA, 2006).

Paramètre	Unité	Valeurs limites	Tolérances aux valeurs Limites anciennes Installations
Zinc total	mg/l	3	5

Les normes européennes de qualité de l'eau potable sont très rigoureuses (Tableau 9) puisqu'elles s'appuient en général sur les travaux médicaux établissant les doses maximales admissibles (DMA), c'est-à-dire la quantité de telle ou telle substance qu'un individu peut absorber sans danger quotidiennement tout au long de sa vie. Sur cette base, on calcule quelle quantité maximale peut être apportée par l'eau, en prenant une confortable marge de sécurité. Tout dépassement de la norme ne comporte pas nécessairement un risque pour le

consommateur. Par exemple, lorsque la teneur maximale de l'eau en argent est fixée à 10 µg par litre, cela ne signifie pas qu'une teneur de 11 µg comporte un risque immédiat d'intoxication.

C'est pourquoi la réglementation française n'utilise jamais les termes "eau potable" ou "potabilité de l'eau". En effet, une eau qui ne respecterait pas tous les critères de qualité requis pourrait cependant être potable (CI eau, 2005).

Tableau 9 : Normes françaises pour les valeurs limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine et les valeurs limites des rejets industriels (CEE,1989).

Composé toxique	Concentration Maximum pour les eaux de consommation	Rejets industriels
Zinc	5 mg/l	2 mg/l si rejet > 20 g/j

Selon l'organisation mondiale de la santé (OMS, 2008), la teneur en zinc est fixée entre 3 et 5 mg/l dans l'eau potable et à 5 mg/l pour l'eau de rejet. La norme canadienne (EPA, 1996) a limité la teneur en zinc dans l'eau potable et dans les eaux de rejet à 5 mg/l.

Pour les rejets industriels, on remarque (tableau 9) que les normes françaises sont beaucoup plus intransigeantes et rigoureuses que les normes algériennes, l'OMS ou l'EPA.

1.8 Cas de pollution des eaux par le zinc en Algérie

L'élimination des métaux lourds est devenue la préoccupation de tout chercheur (Abdelouahab et al ,1987). Quelques études en Algérie ont données une idée sur ce danger de pollution :

- Gaagai et Benchaiba en 2012 ont fait une analyse chimique des eaux de surface du bassin versant d'oued El Arab (Tableau 10). L'étude a porté sur quatre stations sur le lit de l'oued l'Arab depuis oued Tamagra et oued El Htiba qui se rejoignent pour former oued l'Arab juste avant le site du barrage. Ils ont effectué, un suivi mensuel sur une période de 07 mois (à partir d'octobre 2007 à avril 2008). Les analyses ont porté, sur quelques paramètres physico-chimiques (température, pH, conductivité, chlorures, sulfates, nitrates...) pour déterminer la qualité de l'eau.

Tableau 10 : Teneur moyenne du zinc dans les eaux de surface du bassin versant d'oued El Arab (Gaagai et Benchaiba, 2012).

Stations	Zn (ppm)	pH
Station1 (à l'amont d'oued el Htiba)	0,18	7,79
Station2 (à l'aval d'oued el Htiba)	0,10	7,77
Station3 (au niveau d'oued Tamagra)	0,58	7,93
Station4 (sur la cuvette du barrage)	0,12	7,69

Les résultats montrent que les teneurs du zinc pour oued Tamagra (station3) sont très élevés, par rapport aux autres stations. Cette teneur élevée en Zn^{+2} est due probablement à l'influence des formations géologiques.

-Mekaikia et al en 2007 affirment qu'il y a une forte dégradation de la qualité des eaux souterraines de la décharge publique de la ville de Tiaret. Les analyses effectuées sur des échantillons d'eau prélevés de trois piézomètres montrent des concentrations non négligeables en zinc (Tableau11). Pour connaître le degré de pollution engendrée par cette décharge, les résultats obtenus ont été comparés à ceux d'autres décharges. Il apparaît que la décharge, d'exploitation ancienne, n'est pas encore stabilisée avec une phase acide de dégradation anaérobie en cours.

Les analyses bactériologiques effectuées sur les eaux souterraines indiquent une contamination micro biologique.

Tableau 11 : Résultats d'analyses physico-chimiques des eaux souterraines dans la ville de Taret (Mekaikia et al, 2007).

	Puits1	Puits1	Puits3
Zn (mg/l)	2,016	0,53	2,93
pH	6,62	6,74	7,28

L'étude du bassin versant de Beni Haroun (Kerdoud, 2006) a confirmé que quand le zinc dépasse sa valeur limite, qui est de l'ordre de 5 mg/l, pour les eaux rejetées industrielles, il peut donner alors un goût astringent et une légère turbidité à l'eau. Il provient essentiellement des rejets industriels, ou de l'attaque des tuyauteries galvanisés.

La mesure de ce paramètre a concerné sept (07) unités industrielles, où trois (03) d'entre elles sont jugées polluantes car les teneurs en zinc dépassent la norme (tableau 12).

Tableau 12 : Résultats des teneurs en zinc dans chaque unité industrielle (Kerdoud ,2006).

Nom de l'unité	Commune	pH	Zinc (mg/l)
C.P.G	Aïn Smara	6,84	8
C.C.A	Aïn Smara	7,37	4
GERMAN (ex C.C.E)	Aïn Smara	6,77	10
Limonaderie PULPA	Constantine	7,47	3
S.N.V.I	Constantine	6,72	6
Tannerie Hadj Arab	Constantine	7,85	4
E.B.G.S (ex EMIB)	Didouche Mourad	8,51	5

1.9 Conclusion

Au cours de ce chapitre, on a pu constater que le zinc est un élément chimique classé parmi les métaux lourds. Son origine anthropique peut être due à des effluents domestiques, industriels ou agricoles.

Le zinc a une grande importance pour l'humanité puisqu'il est largement utilisé en industrie. Il joue un rôle essentiel dans les organismes vivants et particulièrement le métabolisme de l'être humain car il est nécessaire pour le fonctionnement correct des enzymes et du système nerveux mais il peut également s'accumuler en provoquant des effets indésirables lorsqu'il dépasse la norme aussi bien vis-à-vis de l'être humain, de la faune aquatique que de la flore. Quelques études en Algérie ont données une idée sur ce danger de pollution des eaux souterraines et de surface par cet élément. Pour cette raison, il est indispensable d'étudier les possibilités à son élimination.

Chapitre 2 :

*Aperçu sur les procédés d'élimination du
zinc*

II.1 Introduction

Le présent chapitre a pour objectif de présenter la théorie et les applications de deux procédés utilisés dans le domaine de l'élimination du zinc des eaux de consommation ou de rejets.

-Le premier est l'adsorption sur différents adsorbants étant la bentonite, le kaolin, le charbon actif en grains (CAG) et en poudre (CAP) et la goethite.

-Le deuxième procédé est la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium.

Des résultats des études expérimentales concernant les deux procédés ont été pris comme référence pour prévoir les paramètres sur lesquelles il faut se baser afin de développer notre deuxième partie d'étude.

Nous allons présenter aussi au cours de ce chapitre d'autres procédés utilisés pour l'élimination du zinc comme les procédés membranaires (ultrafiltration, osmose inverse, nanofiltration, électrodialyse), l'échange d'ions, la méthode électrochimique, la flottation et la précipitation chimique.

II.2 Elimination du zinc par adsorption

II. 2.1 Théorie de l'adsorption

II.2.1.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz). L'adsorption dépend des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique (Robert, 1989).

Selon SAGEP (2006) l'adsorption peut être spécifique ou non spécifique :

- L'adsorption spécifique est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant. Les sites exercent des forces importantes sur les molécules. La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de sites par unité de surface.
- L'adsorption non spécifique est plus générale. Les liaisons sont moins fortes. Cette adsorption est reliée à la surface.

L'adsorption peut être aussi positive ou négative (SAGEP, 2006)

- Adsorption positive : les molécules vont de la solution vers la surface adsorbante.
- Adsorption négative : les molécules vont de la surface adsorbante vers la solution

II.2.1.2 Principe de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption se déroule en quatre étapes (Weeber et Smith, 1987) :

- 1^{ère} étape : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- 2^{ème} étape : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- 3^{ème} étape : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration (étape lente).
 - 3a : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.
 - 3b : A l'état libre, par diffusion de pore.
- 4^{ème} étape : adsorption dans un micropore (étape très rapide).

Après un temps de contact suffisant, on arrive à un équilibre qui dépend de l'adsorbant, de la molécule à adsorber et de la température. L'adsorption est un phénomène exothermique. Elle diminue si la température augmente (SAGEP.2006).

La figure 1 représente les différents mécanismes d'adsorption et d'incorporation des ions métalliques par les minéraux du sol. La liaison entre l'ion métallique et les minéraux des sols peut être chimique, électrostatique ou bien par des condensations tridimensionnelles.

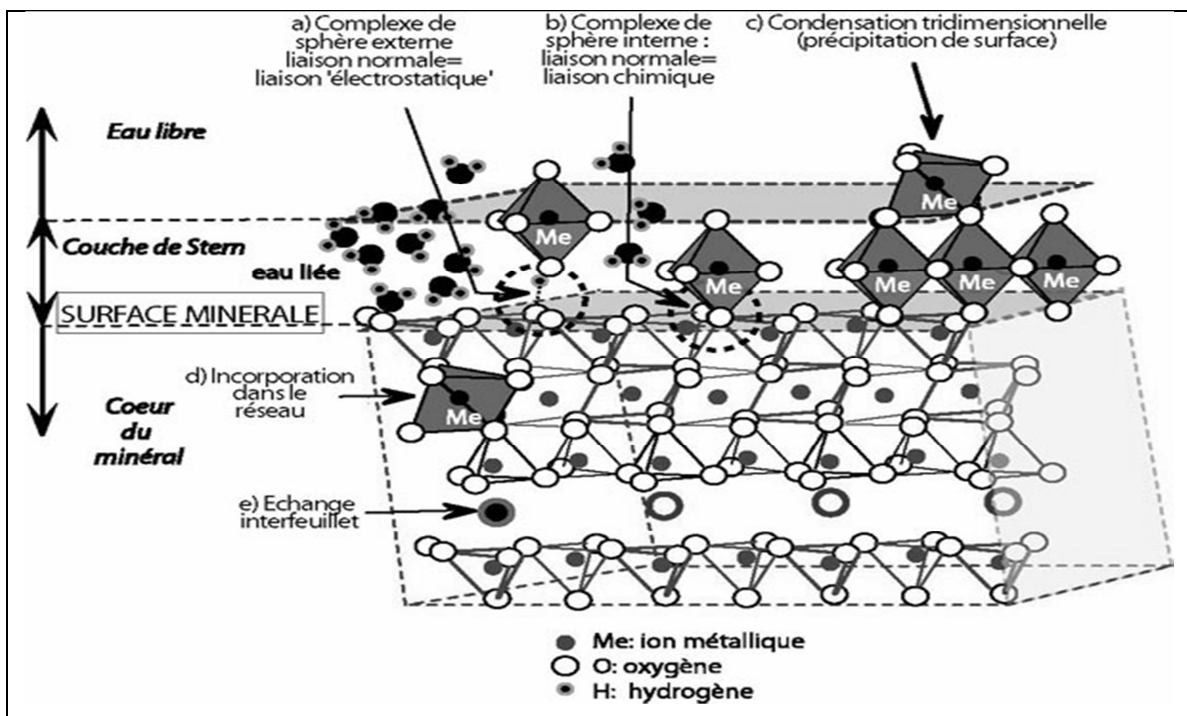


Figure 1 : Différents mécanismes d'adsorption et d'incorporation de ions métalliques par le sol (www.cerege.fr).

II.2.1.3 Types de l'adsorption

II.2.1.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Vander Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température (Robert, 1989). Les énergies mises en jeu sont faibles et elles sont de l'ordre de 5 à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Noll et al, 1992).

II.2.1.3.2 Adsorption chimique

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant (Figure 2). Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée (Robert, 1989). Le processus est moins réversible et même parfois irréversible. Les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Noll et al, 1992).

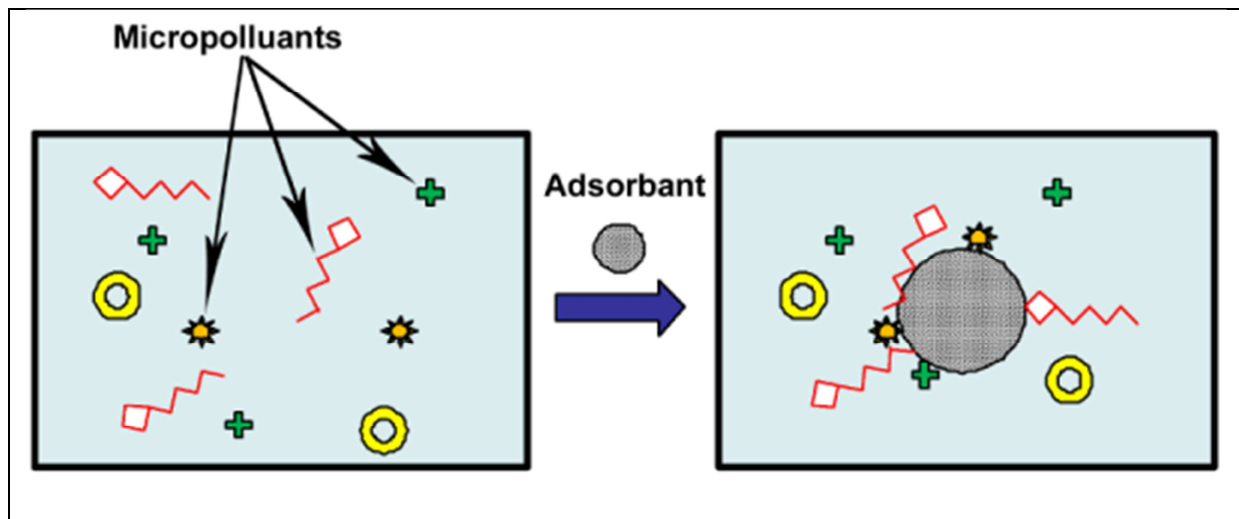


Figure2 : Adsorption chimique (www.degrement.fr)

II.2.1.4 Isothermes d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu (Slejko et al, 1985; Edeline ,1992). Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes.

Soit :

$$x/m = f(c)$$

x : masse adsorbée en mg/l (à l'équilibre) ;

m : masse d'adsorbant (g) ;

x/m : concentration dans la phase solide (mg/g) ;

c : concentration dans la phase liquide en mg/l (à l'équilibre).

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance (elle se sature). Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus communes (Arris, 2008).

Les lois gouvernant l'adsorption des corps dissous dérivent de la relation de Gibbs (SAGEP , 2006) :

$$G = - C ds / RT$$

G : nombre de molécules fixées par unité de surface

C : concentration du soluté

dC : variation de la concentration du soluté

ds : variation de la tension superficielle du solvant en fonction de C

L'intégration à température constante de la relation différentielle de Gibbs conduit aux lois isothermiques de Langmuir et de Freundlich

II.2.1.4.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est donnée par la relation suivante (Weber et al, 1991) :

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times b} \times \frac{1}{C_e}$$

C_e : la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/l)

x = (C₀ – C_e) : la quantité de l'adsorbat fixée (mg/l)

m : la masse d'adsorbant (g)

q_m : est la capacité ultime d'adsorption (mg/g)

b : constante d'adsorption.

L'isotherme de Langmuir est proposée en 1918 et repose sur les hypothèses ci-dessous (SAGEP, 2006) :

- a. Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- b. Chacun des sites peut adsorber une seule molécule, par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par l'adsorbant
- c. Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- d. L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.

II.2.1.4.2 Isotherme de Freundlich

Elle est présentée en 1926 (Slejko et al, 1985; Weber et al,1991) et elle est reposée sur la formule empirique suivante:

$$(x/m) = kC^{1/n}$$

C : concentration à l'équilibre

x/m : quantité adsorbée/masse de l'adsorbant

K et n : constante qui prend en compte l'énergie de Liaison

Ce modèle est très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car (x) croît sans limite si (C) croît. Il est linéarisable en coordonnées logarithmique sous la forme suivante :

$$\text{Log } x/m = \text{Log}K + 1/n \text{ Log}C$$

L'isotherme de Freundlich repose sur l'hypothèse de l'hétérogénéité de l'énergie de surface (Arris, 2008). La loi de Freundlich convient généralement bien pour définir le comportement des adsorbants vis-à-vis des substances organiques présentes dans l'eau (SAGEP, 2006).

En conclusion, le modèle de Langmuir repose sur des hypothèses rarement satisfaites, mais il reste le plus utilisable. Le modèle de Freundlich est fort proche de celui de Langmuir aux concentrations moyennes, et est commode pour étudier le charbon actif.

II.2.1.5 Paramètres liés à l'adsorption

Pour optimiser le procédé d'adsorption, il faut tenir compte de plusieurs variables en relation, comme les facteurs liés à l'adsorbant, à la nature de l'adsorbat, ainsi aux conditions opératoires.

II.2.1.5.1 Facteur liés à l'adsorbant

a-Origine de l'adsorbant : La capacité de chaque adsorbant dépend essentiellement de la nature de la matière première qui entre dans sa fabrication (Babakhouya, 2010).

b-Surface spécifique : L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorption, elle est exprimée en m^2/g (Edeline, 1998).

La capacité d'adsorption est liée directement au rapport spécifique : surface / poids de corps adsorbant. Les bons adsorbants ont des surfaces spécifiques de 600 à 1500 m^2/g (SAGEP, 2006).

c- Distribution de la taille des pores et des grains : est une caractéristique importante de l'adsorbant car la surface spécifique est d'autant plus élevée que le solide est divisé en particules plus petites (Babakhouya, 2010).

II.2.1.5.2 Facteurs liés à la nature de l'adsorbat

a- La polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est le plus polaire (Edeline, 1998).

b-La solubilité : moins une substance est soluble dans le solvant ou bien l'adsorbant mieux elle est adsorbée (Babakhouya, 2010).

c-Dimension moléculaire : l'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues (Daifullah et Girgis, 1998).

II.2.1.5.3 Facteurs liés aux conditions opératoires

a-Influence du paramètre pH : Dans la plupart des cas, l'adsorption des traces de métaux augmente avec le pH, lorsque le pH augmente la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent céder leurs protons et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu (Jazja, 2003).

Les résultats des expériences de Serpaud, et al (1994) sur l'adsorption du zinc sur les sédiments effectuées à différentes valeurs de pH (pH = 5, 6, 7 et 8), montrent qu'il y a une augmentation systématique du taux d'adsorption du zinc quand le pH augmente dont les rendements d'élimination du zinc s'améliorent de 75 à 95 %.

Les résultats expérimentaux de l'étude de Farhat en (2012), sur l'élimination des métaux lourds sur les sédiments confirment que la capacité d'adsorption du Zn augmente d'autant plus que le pH augmente.

b-Influence de la température : La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant de la température (Auboiraux, 1998).

Serpaud et al (1994) ont étudié l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption, Ils ont trouvé que l'effet de la température entre 10 °C et 30 °C sur la capacité d'adsorption du zinc sur les sédiments n'est pas très significatif, mais entre 30 °C et 40 °C la diminution de l'adsorption est plus importante. Compte tenu du caractère exothermique du phénomène d'adsorption; une augmentation de la température entraînera une diminution de l'adsorption.

c-Influence du mélange des métaux lourds dans les solutions : Les cas des mélanges peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution, qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les moins bien connus de la théorie de l'adsorption (Edeline, 1992).

Il était intéressant de déterminer pour chaque métal la répartition d'espèces dissoutes en tenant compte des complexes éventuels avec les ions phosphate, acétate et hydroxyde (Martell et Smith, 1974). Selon l'étude de Dinesh et al (2002) sur l'adsorption simple et l'adsorption des multi composantes de cadmium et de zinc sur le charbon actif ; ils ont testé l'adsorption des deux métaux avec deux méthodes, la première est une application de chaque métal seul et la deuxième est la complexation des deux métaux (le zinc, le cadmium et même le cuivre), les résultats montrent que les meilleurs rendements sont dans les deux applications de zinc seul et du cadmium seul mais dans le système binaire (Zn –Cd, Zn, Cu ,Cd-Cu) le coefficient de la capacité adsorptive diminue et le rendement diminue encore plus dans le mélange des trois métaux (Zn, Cd, Cu).

Selon l'étude d'adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau de Serpaud et al (1994), Les rendements d'adsorption se différencient selon le mélange des métaux choisis; pour l'application du zinc seul le rendement d'élimination est de 84 à 88% mais dans le mélange (Cu, Zn, Cd et Pb) le rendement devient 86 à 90% pour une concentration du métal égale à 1 mg/l et à pH égal à 6,1 et pour une dose de 1 g/l des sédiments.

II.2.2 Elimination du zinc par adsorption sur les argiles

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique, l'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètres qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption (Chauvel et Monnier, 1967) mais dans le sol, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux, amorphe ou oxydes de fer et d'aluminium, quartz, feldspaths), au sein d'agrégats de tailles beaucoup plus grandes (Grim, 1953). Les argiles des sols s'organisent en des particules primaires s'associant elles-mêmes pour former des unités morphologiques dont la taille et la forme dépendent du type d'argile (Tessier, 1976). Leur origine est, soit un héritage à partir du matériau original, soit une transformation des minéraux primaires, soit une néoformation dans les sols dans des conditions particulières (Pédro, 1976).

a-Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leurs formes et leurs surfaces spécifiques, leurs capacités d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échange ioniques.

-La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière, l'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou interne (zone inter foliaires) des cristaux (Maunier, 2002). Les propriétés de rétention d'eau de sols et d'argiles extraites de sols ont été mises en relation avec la capacité d'échange de cations et la surface spécifique EGME (tableau 13). La rétention d'eau au potentiel matriciel -1,6 MPa est très bien corrélée à la CEC, qu'il s'agisse des sols ou des argiles extraites (Bigorre et al, 1999).

Tableau 13 : Caractéristiques des minerais (Adams et Evans, 1978).

Minerai	Capacité d'échange cationique (méq/100 g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

Parmi tous les minerais d'argiles CEC de la Montmorillonite sont plus importantes en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique (Adams et Evans, 1978). D'après Reddy et Perkins (1974), la fixation du zinc par les argiles est en relation directe avec le pH et la quantité du zinc présent. La kaolinite fixe peu de zinc par rapport à la bentonite et à l'illite. Le zinc est fixé par précipitation, par emprisonnement physique entre les feuillets, suivi d'une forte adsorption sur les sites d'échange. La fixation du zinc diminue la capacité d'échange des cations de l'argile, le zinc est fortement retenu.

Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosoluble de chaque opposées (Gillot, 1984).

Le gonflement : mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau, ce qui a pour effet d'écarter les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement, il peut être inter foliaire ou inter particulaire (Frédéric, 2001).

b- Mécanisme d'adsorption des cations minéraux sur les argiles

Trois mécanismes différents ont été proposés chacun d'entre eux à lui seul ne suffit à expliquer les différents phénomènes d'adsorption rencontrés. Selon l'élément considéré, un ou plusieurs de ces mécanismes peuvent être mis en jeu (Cousin, 1980).

Premier cas

Il peut y avoir rupture de liaisons au bord des feuillets d'alumino-silicates : ces ruptures de liaisons créent des charges non compensées au sein de la structure. Ce défi électrique peut alors être comblé par l'adsorption de cations. Ces liaisons rompues se trouvent toujours sur des plans de l'argile qui ne correspondent pas à des surfaces de clivage.

Plus les particules argileuses ne sont petites et plus le nombre de liaisons rompues augmente, la capacité d'échange qui en résulte augmente également.

Les distorsions pouvant survenir sur les feuillets tendent également à accroître le nombre de liaison rompues. On peut donc s'attendre à ce que la capacité d'échange croisse quand le degré de cristallinité décroît.

Dans le cas des minéraux de type kaolinite et halloysite, les liaisons rompues sont la raison majeure expliquant les phénomènes d'échange d'ion.

Pour ceux de type illite, chlorite et attapulgite, c'est également une cause importante bien que des substitutions à l'intérieur des feuillets puissent intervenir également, dans les argiles peu cristallines.

Dans les sméctites, montmorillonites et vermiculites, les liaisons rompues n'ont que peu de responsabilité (20 % environ) dans les phénomènes d'échange de cations.

Deuxième cas

Il peut y avoir substitution à l'intérieur de la structure en feuillets certains Si^{4+} peuvent être remplacés par des Al^{3+} dans les feuillets silicate, et certains Al^{3+} remplacés par des Mg^{2+} dans le feuillet gibbsite, il en résulte l'apparition de charges négatives à l'intérieur de la structure de l'argile. Cet excès de charge négative pourra être compensé par l'adsorption de cations. Les cations échangeables qui résultent de substitution dans le feuillet, se trouvent principalement dans les plans de clivage des argiles. Les charges négatives résultant de substitutions dans les feuillets, octaédrique exercent leur attraction à plus grande distance que celles résultant de substitutions dans le feuillet tétraédrique.

En conséquence, les cations retenus par des forces résultant de substitutions dans le feuillet tétraédrique seront plus retenus que les autres. Dans certains cas, les cations retenus par des forces créées par la substitution d'un silicium par un aluminium pourront être pratiquement non échangeables.

Dans les smectites, montmorillonites et vermiculites, les substitutions à l'intérieur des feuillets sont à l'origine d'environ 80% de la capacité totale d'échange de cations.

Troisième cas

Il peut y avoir rupture des liaisons O-H des groupements hydroxydes se trouvant à la surface des feuillets : l'hydrogène des groupements hydroxydes peut être remplacé par un cation; ce cation à son tour pourrait être échangé, bien qu'à priori sa liaison avec l'hydrogène de l'hydroxyle soit relativement forte.

Dans les kaolinites et halloysites, ce phénomène intervient pour une part importante en raison de la présence d'un feuillet d'ion hydroxyle sur un des côtés du plan de clivage de base.

II.2.2.1 Elimination du zinc par adsorption sur la bentonite

a- Caractéristiques de la bentonite

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celle de Mostaganem avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouahab et al, 1988).

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes,...). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage (Bouras, 2003).

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée (Bouras, 2003).

b- Utilisation de la bentonite pour l'élimination du zinc

- Selon les résultats d'étude de (Ferhat, 2012) sur la co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique qui montrent qu'au bout de 20 minutes de contact seulement le taux d'élimination du Zn est presque totale dépassant les 99% avec une capacité d'adsorption correspondante de 26,4 mg/g, la gamme du pH où s'exerce l'effet tampon de la bentonite n'est pas vraiment d'influence par l'adsorption, et le taux d'élimination du Zn par la bentonite augmente avec la quantité d'adsorbant mise en solution et avec l'augmentation de la charge initiale en ce métal.
- Sen et Gomez, (2011) ont étudié la possibilité d'adsorption du zinc sur une bentonite naturelle. Les expériences cinétiques indiquent clairement que l'adsorption du zinc (Zn^{2+}) sur la bentonite suit deux étapes : une adsorption très rapide du zinc à la surface externe est suivie par la diminution lente intra particule pour la diffusion dans l'intérieur de l'adsorbant qui a aussi été confirmé par le modèle de diffusion intra particule. En général les études cinétiques ont montré que le processus d'adsorption de zinc suit le pseudo

second ordre des modèles cinétiques. Les résultats d'adsorption d'équilibre sont mieux adaptés avec l'isotherme de Langmuir.

- Dans l'étude de Mellah et Chegrouche (1997) qui ont utilisé la bentonite comme adsorbant pour éliminer le zinc dans des solutions aqueuses de 300mg/l de zinc à pH 4,5, les isothermes d'équilibre sont obtenues en mettant en contact 100 cm³ de la solution avec une dose de bentonite naturelle variant de 0,01 à 1g. Les résultats obtenus ont montrés que les isothermes d'équilibre d'adsorption du zinc sur la bentonite naturelle sont bien décrites par le modèle de Langmuir et de Freundlich. L'adsorption est de nature physique. La capacité maximum de la couche monomoléculaire est donnée par le modèle de Langmuir, et elle est de 52,91mg/l à 20°C. Le taux d'adsorption est considérable pour les basses températures ainsi que pour une faible granulométrie. Par contre, il est proportionnel aux valeurs élevées de la concentration initiale et du rapport solide/liquide.
- L'élimination du Zn²⁺ a été testée aussi par Veli et Alyüz (2007) en utilisant la bentonite de Cankiri (Turky). Ils ont prouvé que le pH est un facteur signifiant dans le processus d'adsorption du fait qu'il produit des changements électrostatiques dans les solutions. Ils ont également démontré que l'équilibre a été atteint pendant une très courte période qui a été 5 minutes. D'après l'isotherme de Langmuir, la capacité maximale d'adsorption du Zn²⁺ est 80,64 mg/g.
- Les résultats obtenus par Abollino et al (2003) ont montré que la montmorillonite est un adsorbant efficace des métaux lourds suivants: Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn et que l'adsorption est relativement influencée par le pH et par la présence d'agents chélatants dans le milieu.
- Khoo et Sen (2011) ont fait une étude comparative entre le kaolin et la bentonite sur l'élimination du zinc et ils ont trouvé que la bentonite donne les meilleurs résultats par rapport au kaolin.

II.2.2.2 Elimination du zinc par adsorption sur le kaolin

a- Caractéristiques du kaolin

Les kaolins sont des argiles blanches, friables et réfractaires, composées principalement de kaolinite, soit des silicates d'aluminium. Découverts à l'origine en Chine, ils sont à la base de la fabrication de la porcelaine, mais sont surtout utilisés pour l'industrie du papier (Sustrac, 2011).

Les kaolins purs sont très réfractaires et leur point de fusion dépasse 1800 °C. Employés seuls, ils sont d'une utilisation difficile à cause de leur faible plasticité et de leur point de fusion élevé. Par conséquent, l'ajout d'autres matériaux au kaolin permet de le rendre plus plastique et d'abaisser son point de fusion afin d'obtenir des pièces vitrifiées. Ces kaolins ainsi modifiés sont alors appelés porcelaines.

b- Utilisation du kaolin pour l'élimination du zinc

Des essais expérimentaux ont été réalisés par Arias et Sen (2009) pour étudier l'élimination du zinc (Zn^{2+}) sur le kaolin. Ils ont trouvé que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration d'ion métallique initiale, le temps de contact, le pH de solution, mais diminue avec la quantité d'adsorbant et de la température du milieu. Ces résultats indiquent clairement que la cinétique d'adsorption d'ion métallique de zinc (Zn^{2+}) sur le kaolin passe par deux étapes : une adsorption très rapide d'ion métallique de zinc à la surface externe est suivie par la diffusion lente d'intra-particule possible dans l'intérieur de l'adsorbant. Le temps d'équilibre est 60 min. Des paramètres thermodynamiques sont déterminés à trois températures différentes et ils ont trouvé que le processus d'adsorption est exothermique.

Mishra et Patel (2009) ont testé l'adsorption du zinc en utilisant le kaolin (5 à 20 g/l) pour traiter des solutions synthétiques d'eau distillée contenant initialement 100 mg/l de zinc. Ils ont trouvé que les rendements s'améliorent avec l'augmentation de la dose d'adsorbant et avec l'augmentation du pH.

Chantawong et al (2003) ont étudié l'adsorption du cadmium (II), chrome (III), cuivre (II), nickel (II), fer (II) et du zinc (II) sur le kaolin (kaolinite) et ballclay (illite) de la Thaïlande. Ils ont trouvé que l'augmentation du pH provoque une augmentation du rendement d'adsorption dans les conditions opératoires suivantes : 50 ml de $Zn(NO_3)_2$ dans 100 ml d'une solution synthétique en présence de 1g de chaque adsorbant.

II.2. 3 Elimination du zinc par adsorption sur charbon actif

a- Caractéristiques du charbon actif

Les procédés de traitement des eaux comportent souvent une phase d'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur charbon actif. Cette méthode, efficace et commode, nécessite toutefois la régénération périodique du charbon saturé qui est malheureusement très onéreuse (Abdelouahab et al ,1987).

Le charbon actif est largement utilisé dans l'élimination des métaux lourds, son utilité provient principalement de sa grande porosité et le volume de surface élevée qui en résulte. Plusieurs études ont testé l'élimination du zinc par adsorption sur le charbon actif (Madhava Rao et al, 2008 ; Depci et al, 2012) et ont prouvé son efficacité.

Les matières premières sont transformées en charbon actif (CA) au moyen de deux étapes: la carbonisation (décomposition thermique des matières carbonées) et l'activation (développement de la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores).

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur (Reffas, 2010).

Les tableaux 14,15 et 16 représentent respectivement les différentes propriétés, les textures et l'utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux.

Tableau 14: Propriétés du charbon actif (SAGEP, 2006).

Propriétés physiques	Charbon actif en grains	Charbon actif en poudre
Surface spécifique (m ² /g)	600 à 1500	800 à 1500
Diamètre effectif	0,55 à 1,05 mm	95 % < 150 mm
Coefficient d'uniformité	1,6 à 1,8	-
Masse volumique	0,2 à 0,6	0,5 à 0,6
Masse volumique des particules	1,4 à 1,55	1,4 à 1,5

Tableau 15: Texture du charbon actif (SAGEP.2006).

Types de pores	Rayon moyen	Rayon moyen	Volume (ml/g)	Surface (m ² /g)
Macropores	> 500 – 1000 Å	20000 Å	0,5 à 2	0,5 à 2
Mésopores	18-20 à 500-1000 Å	1000 Å	0,02 à 0,1	25 à 75 (5 %)
Micropores	< 18 à 20 Å	20 Å	0,15 à 0,5	475 à 1425 (95 %)

Tableau 16 : Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux (SAGEP, 2006).

Degré de traitement requis/nature du problème	Dégrossissage	Affinage	Dégrossissage+ Affinage
Saveurs désagréables (origines naturelles)	CAP ou CAB	SO + CAB	SO + CAB
Diminution de la teneur en micropolluant défini	CAP ou CAB	CAG	SO + CAB + CAG ou CAP + CAG ou SO + CAM
Cas d'une famille particulière de micropolluants. Exemple : haloformes	CAB	CAG	SO + CAB + CAG
Micropollution organique diversifiée	SO + CAG ou CAP	CAG	SO + CAB + CAG ou CAP + CAG ou SO + CAM
Lutte contre l'évolutivité de l'eau dans le réseau		SO + CAB ou CAG	SO + CAB + CAG ou SO + CAM

CAP : traitement au charbon actif en poudre

CAG : filtration sur charbon granuleux (adsorption prédominante, courte durée de vie)

CAB : filtration sur charbon granuleux (adsorption-biologie, longue durée de vie)

SO : stepozonation (la présence de ce sigle indique la nécessité d'une étape d'ozonation avant filtration sur charbon. Son absence n'exclut pas la postozonation)

CAM : filtration sur charbon actif multicouche

L'adsorption sur le charbon actif est une des technologies le plus souvent utilisées pour extraire des composés inorganiques comme les métaux lourds présents dans les eaux et effluents pollués (Radovic et al, 2000). Les métaux toxiques les plus étudiés sont les suivants: chrome, aluminium, magnésium, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium, mercure et plomb. Plus récemment, sont apparues plusieurs études d'adsorption concernant des polluants comme les sulfures, cyanates, nitrates, chlorures, chlorates et bromates.

Les résultats dépendent des propriétés texturales et de la chimie de surface des adsorbants, du pH du milieu et des caractéristiques du polluant inorganique. Néanmoins, il a

été montré que le facteur clé est le pH du milieu. Celui-ci joue plusieurs rôles importants (Reffas, 2010) :

- 1) La charge superficielle du CA dépend directement du pH.
- 2) Le pH détermine la chimie du polluant présent dans la solution, en particulier sa spéciation.
- 3) Le pH effectif à la surface du charbon actif peut être différent du pH de la solution. Il faut aussi tenir compte de la présence d'autres électrolytes en solution qui peuvent entrer en compétition avec le métal pour les mêmes sites d'adsorption.

b- Utilisation du charbon actif pour l'élimination du zinc

De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'élimination du zinc en solution sur le charbon actif.

- Selon Ljiljana et al (2006), qui ont fait une analyse de la cinétique d'adsorption de zinc par le charbon actif et une zéolite naturel, ils ont prouvé qu'à l'équilibre la capacité d'adsorption du Zn (II) par le charbon actif était plus élevée que celle de la zéolite naturelle.
- Depci et al (2012) ont testé le charbon actif (VAAC) préparé avec les déchets agricoles locaux comme la pulpe des pommes pour éliminer le plomb et le zinc. Pour déterminer le dosage d'adsorbant maximal, une quantité de 0,01 à 0,2 g de VAAC a été ajoutée aux éprouvettes contenant 25 ml (40 mg/l) de solution. L'étude de l'effet de dosage de VAAC sur l'élimination du Pb (II) et du Zn (II) a montré que l'efficacité de l'élimination de Pb (II) et Zn (II) est de 91,5 % et 78% respectivement avec 0,1 g de VAAC. Au-delà de cette dose les rendements sont devenus presque constants.
- Madhava Rao et al (2008) ont aussi étudié l'élimination du zinc par adsorption sur le charbon actif de la coque de Ceiba pentandra (déchet agricole). Les résultats obtenus ont conclu que le temps d'équilibre est 50 min pour une concentration initiale de zinc de 50 mg/l à pH égal à 6. En faisant varier la dose du charbon de 100 à 400 mg/l, ils ont trouvé que le rendement s'améliore avec l'augmentation de la dose d'adsorbant jusqu'à la dose de 300 mg/l. Le rendement atteint presque 100 % et au-delà de cette dose le rendement reste presque stable.
- Dans l'étude de Choi et al en 2009, un complexe d'alginate roman a été développé pour l'élimination des contaminants mixtes contenant des composés organiques et inorganiques. Le complexe d'alginate a été généré par imprégnation synthétique zéolite et charbon actif en poudre (CAP) dans un gel d'alginate de perles. L'adsorption du zinc et du

toluène comme contaminants ciblés sur le complexe d'alginate a été testée en étudiant leurs cinétiques d'adsorption. Les résultats ont montré qu'à l'équilibre d'adsorption le complexe d'alginate est capable d'éliminer le zinc (maximum d'énergie de liaison $b = 4,3$ g / kg) et le toluène ($b = 13,0$ g / kg). Ces valeurs étaient supérieures à celles de tous les autres adsorbants pour chaque contaminant par rapport à d'autres adsorbants tels que charbon actif en grains (CAG), la zéolite, et l'alginate imprégné de PAC (AG-AC perle). Il a en outre révélé que des essais cinétiques ont montré que l'efficacité de l'élimination du zinc et du toluène était de 54% et 86% respectivement pour des concentrations initiales de 250 mg/l. Les grains d'alginate du complexe développé dans cette étude pourraient éliminer simultanément le zinc et le toluène dans les solutions aqueuses. La capacité d'adsorption maximale du complexe d'alginate de zinc est obtenu à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir ajustée aux données d'équilibre était de 4,3 g / kg.

- Dinesh et Kunwar (2001) ont utilisé la bagasse pour l'élimination de cadmium et de zinc des eaux usées. Le nom bagasse donné à la pulpe de canne résiduelle restante après l'extraction du sucre. Ils ont converti les déchets dans l'industrie du raffinage du sucre à un adsorbant carboné pour les employer à l'élimination des métaux lourds comme le zinc. Les résultats ont montré que le charbon actif provenant de la bagasse peut être utilement employé pour le transport de Cd (II) et Zn (II) à partir des eaux usées. L'adsorption de Cd (II) et Zn (II) augmente avec l'augmentation de la température et du pH de la solution. L'adsorption de Cd (II) et Zn (II) est très basse à $\text{pH} \leq 2$. Elle augmente de 90 % à 95 % au pH 4,0 à 6,0. La variation de la concentration initiale du zinc dans la solution de 100, 200, 400 mg/l en présence de 6 g/l de l'adsorbant a montré que le rendement s'améliore avec l'augmentation de concentration initiale du métal.

II.2. 4 Elimination du zinc par adsorption sur les hydroxydes

L'adsorption de métaux sur des surfaces minérales comme les hydroxydes est un processus important qui peut influencer la mobilité de métaux dans le sol et dans l'eau. Ce processus a des implications et des impacts potentiels dans plusieurs domaines comme la géochimie d'exploration minérale, le traitement de minéraux, la contamination d'eau souterraine (incluant la remédiation des sols et des solutions par les métaux lourds). La mobilité de métaux est contrôlée par des conditions d'eau souterraine (le débit d'eau souterraine, le pH et la salinité) aussi bien que la dissolution/précipitation et les propriétés d'adsorption de minéraux (Cairns et al, 2001).

a- Caractéristiques de la goethite

La goethite est l'hydroxyde de fer le plus stable (Calvet, 2003). Sa forme cristalline correspond à un empilement hexagonal compact et, à la périphérie des cristaux, les atomes d'oxygène peuvent fixer un proton et former des sites de sorption de type OH⁻. Cette propriété est intéressante en raison de ses conséquences sur les propriétés physico-chimiques de surface de cet oxyde et, notamment sur sa capacité à retenir les polluants organiques et inorganiques.

La goethite possède d'autres sites constitués par des molécules d'eau liées à des cations Fe³⁺ situés sur la surface. Ces molécules d'eau sont des acides de Lewis qui peuvent donc se dissocier en libérant un proton et faire ainsi apparaître également un site OH⁻ (Flogeac, 2004).

b- Utilisation de la goethite pour l'élimination du zinc

- Bolland et al, (2008) ont confirmé que la présence de phosphate ou du zinc sur la surface de la goethite augmente légèrement l'adsorption du zinc et du phosphate respectivement. Selon l'acidité, l'adsorption totale pourrait être plus grande dans l'application de chaque ion seul, un complexe superficiel peut être formé.
- La co-adsorption de métaux avec des herbicides sur des minéraux affecte leur mobilité et leur effet environnemental. Des expériences en batch ont été conduites par Wang et al (2007) pour évaluer l'interaction entre Zinc et glyphosate [N-(phosphonométhyl) le glycolle (le GPS; H₃L)] sur la goethite. Le GPS d'herbicide a manifestement affecté cette adsorption quand ils coexistent dans une suspension (goethite). Quand le pH de solution n'a pas été ajusté, l'addition de GPS a diminué l'adsorption du Zn sur la goethite, puisque le pH de la solution d'équilibre a été significativement diminué en présence de GPS et proportionnellement les charges superficielles négatives de goethite ont été diminuées.
- Gunton et al, (2005) ont testé l'élimination de 10 mg/l du zinc et du cuivre par adsorption sur 0,98 g/l de la goethite dans deux solutions de NaCl et de Na₂SO₄. Dans des solutions de NaCl, l'adsorption de zinc est plus complexe, elle a augmenté quand le pH croît dans la gamme 4 à 10. La même observation a été trouvée dans des solutions de Na₂SO₄.

II.2.5 Elimination du zinc par utilisation d'autres adsorbants

- L'élimination du zinc des eaux industrielles par l'utilisation de la biomasse de canne à sucre a été testée par Opeolu et al (2011). Ils ont prouvé que l'adsorbant canne à sucre a été effectif pour lier le Zn²⁺ de sa solution aqueuse standard et les effluents industriels puisque la biomasse de canne à sucre contient la cellulose comme un composant majeur

dans sa structure chimique, Cette cellulose a une structure à 2 phases :

-La structure qui ne peut pas être pénétrée (cristallin compact).

-La structure composée de surfaces, externes aussi bien qu'internes, qui permet l'adsorption des métaux lourds. Les résultats de cette étude sont :

1-L'augmentations de la dose de l'adsorbant améliore le pourcentage d'adsorption,

2-L'adsorption s'améliore avec l'augmentation du pH.

3-La température optimale pour l'adsorption était 40°C . Des augmentations de température au-dessus de 50°C aboutissent à une réduction du taux d'adsorption, hautes températures ont tendance à diminuer l'épaisseur de couche frontière d'adsorbant ;

4- L'augmentation de la concentration du zinc augmente le pourcentage d'adsorption

5-Le rendement d'adsorption a été énormément amélioré en augmentant la vitesse d'agitation. Des valeurs optimales ont été atteintes à 250 t/min pendant 30 minutes.

- Chou et Lien (2011) ont étudié l'effet d'Endrimers sur l'élimination du zinc ; Endrimers sont les nouveaux matériels de nanostructure qui possèdent une configuration moléculaire tridimensionnelle unique. Ils ont de hautes capacités d'adsorption des métaux lourds. Gn-MNPs sont des nanoparticules magnétiques d'endrimer-conjugué, l'union du supérieur adsorbant d'Endrimers avec nanoparticule magnétique (MNPs) a été développée pour l'élimination du Zn (II). Dans cette étude, le Gn-MNPs a été synthétisé, caractérisé et examiné comme adsorbant réutilisable de Zn (II). Les études de l'effet du pH indiquent que l'adsorption du Zn (II) avec Gn-MNPs est fonction du pH. L'efficacité d'adsorption augmente quand le pH croît. Au pH inférieurs à 3, les ions de Zn (II) sont aisément résorbés. De là, le Gn-MNPs peut être régénéré en utilisant HCL diluée (0,1 M) où le Zn (II) peut être récupéré en forme concentrée. Ils ont trouvé que le Gn-MNPs ayant subi 10 processus consécutifs d'adsorption-désorption conservait toujours la capacité de déplacement originale du Zn (II). Les données d'adsorption ont été adaptées bien tant avec l'isotherme de Langmuir qu'avec celui de Freundlich.
- Les travaux d'Arris en 2008, sur l'élimination de certains métaux lourds (Zinc, Cadmium, Cuivre) par adsorption sur support obtenu à partir des sous-produits de céréales, ont montré que le pourcentage d'élimination des trois éléments varie de 70 à 80% pour les trois éléments après un temps de contact de 30 min. Les courbes cinétiques d'adsorption ont montré que le taux d'élimination de chaque polluant est très rapide au début de l'expérience et s'amointri au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

- Selon l'étude d'adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau, le taux d'adsorption du zinc est entre 80-90%, Pb 99-100%, Cd 75-85%, Cu 70-80% (Serpaud et al, 1994).
- Laurant en 2001 a montré qu'avec le sable pur il y a une compétition entre Ca^{+2} , Zn^{+2} et Pb^{+2} pour les sites d'adsorption.
- Agrawal et al (2004) ont utilisé le résidu de nodule de mer (SNR), un déchet solide produit pendant le traitement de nodules polymétalliques de mer pour le cuivre, le nickel et le rétablissement de cobalt, pour enlever un polluant inorganique comme le zinc dans les effluents des eaux industrielles par adsorption. La technologie offre le potentiel pour le rétablissement peu coûteux et la réutilisation d'une matière normalement renoncée comme un déchet solide. Les expériences d'adsorption ont été réalisées en variant la taille de particule de l'adsorbant (53 à 152 μm), la concentration initiale de zinc (75 à 500 mg l^{-1}), la durée de l'essai (0,08 à 24 h), le pH (1 à 6) et la température (303 à 333 K). L'utilisation de 2,0 g de SNR a permis d'éliminer 99,8% du zinc présent (200 mg/l) dans la solution aqueuse pendant 4 h et à pH 5,5.
- La performance d'adsorption du zinc (II) et du cadmium (II) par le processus d'enrichissement de bore (BW) (récupération des déchets) a été étudiée par Atar et al (2012). Les conditions optimums pour le procédé de traitement ont été obtenues en observant l'influence du pH de solution, le temps de contact, la concentration du polluant et le dosage de l'adsorbant. L'adsorption des deux ions métalliques a montré l'assimilation rapide sur les déchets dans les premières 40 minutes.
La cinétique et les études d'équilibre ont indiqué que l'adsorption des métaux lourds de la solution suit l'ordre de $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Les données cinétiques ont été adaptées étroitement à un modèle pseudo second ordre. Les tests de colonne ont démontré que BW est un effectif adsorbant pour l'élimination du zinc (II) et du cadmium (II). La capacité d'adsorption de Cd^{2+} est 138,50 mg g^{-1} , elle était plus élevée que celle du Zn^{2+} (110,27 mg g^{-1}).
- Caliskan et al (2011) ont étudié la cinétique d'adsorption du zinc (II) sur la diatomite naturelle et la diatomite modifiée par l'oxyde de manganèse. Ils ont trouvé que la sorption du Zn (II) sur la diatomite naturelle et modifiée était un processus endothermiques, contrôlées par des mécanismes physiques. L'adsorption est fortement affectée par la concentration métallique initiale et la température. L'efficacité d'adsorption

avec la diatomite modifiée est supérieure à celle de la diatomite naturelle. Cette adsorption pourrait s'expliquer par le mécanisme de pseudo second ordre.

- L'élimination du zinc (II) par phosphogypse a été examinée par Cesur et Balkaya (2006). La capacité d'élimination est étudiée en fonction du pH de la solution, le temps de contact, le dosage et la concentration adsorbant-adsorbat. Le phosphogypse est pré-conditionné avec du lait de chaux avant les études d'adsorption. L'adsorption maximale du zinc (II) sur le phosphogypse est observée à des valeurs de pH entre 9,0 et 10,0. L'équilibre d'adsorption a été atteint en 40 minutes et les données d'adsorption correspondaient bien au modèle de Freundlich. La capacité d'adsorption du zinc (II) par le phosphogypse a été établie à 2,57 mg g⁻¹. Les résultats ont montré que le phosphogypse est un adsorbant approprié pour l'élimination du zinc (II) à partir de solutions aqueuses.
- Les algues marines vertes colorées (*U. fasciata* sp) utilisé dans l'étude de Prasanna et al (2006) ont été rassemblées de la ceinture côtière de Visakhapatnam, Andhra Pradesh, l'INDE. *U. Fasciata* sp. a été déterminé à être un parfait adsorbant pour l'adsorption de cuivre et de zinc de la solution aqueuse (environ 94 et 74 % respectivement).
- Le travail de Lima et al (2012) réalisé sur l'étude de la faisabilité d'arêtes utilisées comme un adsorbant pour l'élimination du zinc (II) des solutions aqueuses. Les résultats obtenus du travail expérimental ont montré que l'arête peut être transformée pour éliminer des ions métalliques de la solution aqueuse. Les résultats ont révélé 98 % de zinc (II) capable d'être éliminé dans les conditions d'adsorption suivantes : pH 5 et masse de l'adsorbant égal à 1,80 g.
- Des essais d'adsorption ont été réalisées pour l'évaluation de la performance des déchets d'usine à thé (TET) comme un adsorbant à faible coût pour l'élimination du zinc. L'étude de Kailas et al (2008) a montré que le pourcentage d'élimination du Zn (II) augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant et avec l'augmentation de la température par contre l'élimination du Zn (II) diminue avec l'augmentation de la concentration en métal.
- Zhang et al (2004) ont étudié l'adsorption du Zn⁺² sur la Na-rectorite. La rectorite est une sorte de minéraux argileux rares. Les résultats de cette étude indiquent que l'équilibre est atteint à la première heure d'essai et le pH optimal est entre 4 et 6. Le traitement magnétique favorise la sorption des ions Zn²⁺ sur Na-rectorite, en particulier à faible concentration en Zn²⁺.

II.3 Elimination du zinc par coagulation –floculation

II.3 .1 Théorie de la coagulation-floculation

Dans le cadre d'un traitement de potabilisation, la coagulation-floculation est une technique employée pour réduire la turbidité de l'eau en éliminant les matières en suspensions et les rassemblant sous forme de flocons dont la séparation s'effectue par décantation, flottation et/ou filtration (Zongo, 2009).

Les particules présentes dans les eaux naturelles sont chargées négativement et sont entourées d'un nuage ionique. Cette charge électrostatique, ainsi que la couche ionique diffuse, constituent une barrière à l'agglomération de particules à cause de la répulsion électrostatique et parce que les forces attractives ne peuvent agir.

- Le coagulation consiste à la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives, On utilise, pour ce faire, des réactifs chimiques nommés coagulants. Le procédé nécessite une agitation importante (Beaudry, 1984).

- La floculation est le phénomène de formation de flocons de taille plus importante (agglomération des colloïdes déchargés dans un réseau tridimensionnel). On utilise, pour ce faire, des flocculants ou adjuvants de floculation. Contrairement à l'étape de coagulation, la floculation nécessite une agitation lente (Beaudry, 1984).

Plusieurs adjuvants de floculation sont utilisés pour faciliter la floculation :

- Polyélectrolytes : polymères de très haut poids moléculaire, qui donnent du corps et de la résistance aux flocons. Les dosages usuels sont de 0,05 à 0,5 mg/l;
- Silice activée : Silice activée par aluminat de sodium, qui alourdit les flocons et agit aussi comme adsorbant pour certains micropolluants. Les dosages usuels sont de 0,5 à 4 mg/l SiO₂.

II.3 .2 Limites d'utilisation de la coagulation-floculation pour éliminer les métaux lourds

L'utilisation de la coagulation floculation pour l'élimination des métaux lourds a ses limites (www.lenntech.fr) :

- La présence d'un trop grand nombre d'espèces métalliques peut nuire à l'efficacité.

- L'efficacité du procédé repose sur l'utilisation des bonnes techniques de séparation (floculation et/ou filtration).
- Le procédé peut aboutir à la formation de boues toxiques, qu'il faudra traiter par la suite.
- Les eaux traitées nécessitent souvent un réajustement de pH.

Pour obtenir un meilleur rendement de décantation, il faudrait assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à 100 μm , malheureusement ces particules exercent entre elles de forces de répulsion de nature électrostatique empêche leurs assemblage, c'est ce phénomène qui rend certaines suspensions totalement stables. Leurs déstabilisations sont expliquées par la théorie de la double couche (Zongo, 2009).

-Une couche fixe ou couche de Stern à la surface immédiate de la particule au cœur de laquelle seuls les ions spécifiquement adsorbés peuvent pénétrer.

-Une couche diffuse ou couche de Gouy-Chapman, déformable et mobile, influencée par la force ionique de la solution. Dans la théorie de la double couche, une coagulation optimale est définie comme étant l'ajout de réactif permettant l'annulation du potentiel zêta de la particule colloïdale (Beaudry, 1984).

En ce qui concerne la pollution métallique, ce procédé permet souvent d'éliminer les formes précipitées des métaux ou celles liés aux matières en suspension en s'adsorbant sur les solides floculés (Bradl, 2005).

- Charentanyarak (1999) a employé le processus de coagulation ultérieure pour éliminer les ions de Zn (II), Cd (II) et Mn (II) d'eaux usées synthétiques. Le pH optimal pour le processus de coagulation a été trouvé égal à 11 (tableau 17). À ce pH, la concentration de Zn (II) et Mn (II) dans l'effluent traité a été réduit à moins de 5 mg/l.

Tableau17 : Résultats de l'élimination du zinc par coagulation-floculation (Charentanyarak, 1999).

métal	Coagulant	Dose du coagulant (mg/l)	Concentration initiale (mg/l)	pH optimale	Taux d'élimination (%)
Zn ⁺²	Na ₂ S	100	450	11.0	99.91

- Truitt et al, (1979) ont étudié l'efficacité de la coagulation d'alun en présence et en absence d'acide fulvique pour éliminer le Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} . Ils ont testé l'effet du pH, la concentration d'ion métallique, la concentration d'alun et la concentration d'acide fulvique et leurs combinaisons. Le taux d'élimination des ions métalliques est plus de 96% pour Cu^{2+} , 59 % pour Cd^{2+} et 82 % pour Zn^{2+} ont été mesurés en présence d'acide fulvique. En absence d'acide fulvique les rendements d'élimination des ions métalliques maxima observées étaient 93 %, 14 % et 53 % pour Cu^{2+} , Cd^{2+} et Zn^{2+} respectivement. L'acide fulvique améliore le déplacement d'ion métallique dans la plupart des conditions expérimentales.

II.3 .3 Paramètres liés à la coagulation-floculation

Pour optimiser le procédé de coagulation-floculation, il faut tenir compte de plusieurs variables en relation comme le pH, la dose de coagulant, les conditions de mélange et la température

a-Influence du pH

Le pH a une influence primordiale sur la coagulation. Il est d'ailleurs important de remarquer que l'ajout d'un coagulant modifie souvent le pH de l'eau. Cette variation est à prendre en compte afin de ne pas sortir de la plage optimale de précipitation du coagulant (Beaudry, 1984)

Bojic et al (2009) ont testé l'élimination du zinc et du cuivre utilisant le composé micro-allié d'aluminium (MAIC) dans un système de semi-flux ; ils ont trouvé que Le taux d'élimination du Zn^{2+} était plus grand au pH neutre que dans un milieu acide ou basique, tandis que l'élimination du Cu^{2+} a été moins affecté par le pH.

b-Influence de la dose de coagulant

La dose optimale de coagulant peut être déterminée soit par l'emploi de la mesure du potentiel zêta (nécessite un matériel très coûteux), soit par un test au laboratoire, connu sous le nom de "Jar-Test" (Beaudry, 1984).

Les résultats de Bojic et al (2009) montrent que les concentrations résiduelles de métaux étaient aux niveaux admissibles après seulement 20 minutes de traitement et le taux d'élimination des deux métaux (Zn^{+2} , Cu^{+2}) a diminué quand la concentration initiale d'ion métallique a augmenté de 20 à 200 mg/l.

Selon Fong et al (2011), le dosage de coagulant exigé (l'alun ,PACL ou $MgCl_2$) pour réaliser plus de 99 % du pourcentage d'élimination des métaux lourds dans les solutions mixtes contenant Pb (II) et Zn (II) accru avec l'augmentation des concentrations initiales de Zn (II), tandis que, la présence de 25-45 mg/l de Fe (III) dans les solutions mixtes contenant Pb (II) et Fe (III) a réduit le dosage de coagulant utilisé. Les concentrations de Zn (II) et Fe (III) dans les solutions mixtes étaient toujours au-dessous des limites de décharge standard et le temps d'installation des floes a été diminué.

c-Influence de la température

La température joue un rôle important au cours de la coagulation -floculation. En effet, une température basse, entraînant une augmentation de la viscosité de l'eau, crée une série de difficultés dans le déroulement du processus : la coagulation et la décantation du floc sont ralenties et la plage du pH optimal diminue. Pour éviter ces difficultés, une solution consiste à changer de coagulant en fonction des saisons (Beaudry, 1984).

d-Influence de la turbidité

La turbidité est, elle aussi, un paramètre influant sur le bon fonctionnement du procédé de coagulation. Dans une certaine plage de turbidité, l'augmentation de la concentration en particules doit être suivie d'une augmentation de la dose de coagulant.

El Samrani et al (2008) ont affirmé que l'élimination de la turbidité a aussi contribué à l'élimination des métaux lourds tels que le zinc.

e-Influence des conditions de mélange et de la minéralisation

Les deux étapes de formation du floc consistent en une phase d'agitation rapide suivie d'une phase d'agitation lente permettant la maturation du floc. Néanmoins, il faut éviter que l'agitation soit trop intense car elle empêche l'agrégation, ni trop prolongée car elle entraîne la déstabilisation des colloïdes (Kemmer, 1984).

Fong et al (2011) ont étudié l'effet de la minéralisation (les minéraux présent dans les coagulants et aussi le mélange des métaux lourds) sur le rendement de la coagulation floculation pour l'élimination des métaux lourds (Pb en présence du Zn et Fe) par le sulfate

d'aluminium (alun), le polychlorure d'aluminium (PACL) et chlorure de magnésium ($MgCl_2$) et le Koaret PA 3230 comme polyélectrolyte. Les concentrations de Zn (II) et Fe (III) dans les solutions mixtes ont été trouvées au-dessous des limites de décharge après le processus de coagulation. Le déplacement du Pb (II) dans des solutions contiennent seulement 7 mg/l du Pb en absence de coagulant révélait être 88,1 %. L'addition de 5 mg/l et 10 mg/l de Zn (II) augmente le déplacement du Pb à 93,2 % et 89,0 % respectivement.

II.3 .4 Travaux réalisés dans le domaine de la coagulation-floculation

Les principaux types de coagulant employés sont à base de sels d'aluminium ou de fer.

- Dans l'étude d'évaluation de la pollution chimique par le zinc et le fer de la nappe profonde des graviers d'Annaba (Nord-Est d'Algérie) de Derradji et al (2003). Le sulfate d'aluminium (l'alun), le chlorure poly d'aluminium (PACl) et le chlorure de magnésium ($MgCl_2$) ont été utilisé comme des coagulants avec Koaret PA 3230 comme polyélectrolyte pour déterminer l'efficacité de la coagulation pour l'élimination des métaux lourds (Pb, Zn et Fe). Indépendamment des types des solutions et de l'élément à éliminer, le PACl est le plus efficace parmi les coagulants utilisés dans cette étude.
- El Samrani et al (2008), ont testé l'efficacité de la coagulation à l'aide de deux solutions commerciales, une solution de chlorure ferrique (CLARFER) et un chlorure poly d'aluminium (WAC HB) pour éliminer la turbidité et les métaux lourds comme Cu, Zn, Pb et Cr. CSO sont des échantillons de bassin de rétention Boudonville, Nancy- France. Les essais ont montré que les deux coagulants sont efficaces pour l'élimination de la turbidité ce qui a aussi contribué à l'élimination effective des métaux lourds. Les deux coagulants permettent une excellente élimination des métaux lourds et les concentrations résiduelles de Cu, Zn, Pb dans l'eau sont conforme à la législation relative à l'eau potable.
- Abid et al en 2009, ont testé la valorisation d'un nouveau bio floculant (extrait de cactus) dans le traitement physico-chimique des rejets liquides chargés en cuivre, en zinc et en matière en suspension. L'étude comparative avec un floculant industriel (floculant à base d'acrylamide et acrylate de sodium), a montré une très bonne compétitivité avec un fort pouvoir de floculation pour le jus de cactus. L'association des deux étapes de neutralisation et de coagulation avec la chaux suivie d'une étape de floculation en utilisant comme agent floculant le nouveau produit extrait des cactus marocains puis d'une décantation, a montré un effet très significatif sur l'élimination du zinc, du cuivre et de la matière en suspension. Le pourcentage d'abattement des métaux dépasse 95 % pour le

cuivre et le zinc. Pour la solution riche en argile, la turbidité passe de 900 - 1000 NTU à des valeurs avoisinantes de 1 NTU.

- Nouri et al (2010) ont étudié le processus d'électrocoagulation dans le déplacement du Zn et du Cu dans les solutions aqueuses par les électrodes d'aluminium. Ils ont conclu que la méthode d'électrocoagulation est une méthode fiable, efficace et rentable pour l'élimination du zinc et du cuivre d'effluents industriels, particulièrement conçus pour une tension égale à 40V. D'autre part, ils ont montré que le processus d'électrocoagulation réalise une réduction rapide et effective de Zn^{2+} et de Cu^{2+} avec un pourcentage de plus de 98 %.
- Beltrán et Martín (2009) ont essayé l'élimination des métaux lourds des eaux usées avec un agent flocculant à base de tanin (Tanfloc) qui est produit de métabolites secondaires végétaux. Comme les tanins sont largement étendus, ils peuvent être un agent efficace dans le traitement des eaux. Cette étude a révélé que le Tanfloc a été observé comme un agent flocculant tout à fait effectif pour l'élimination des métaux lourds dans le traitement d'eau. Les concentrations de Zn^{2+} ont été réduites de 75%.
- Selon l'étude de Bojic et al (2009), les résultats ont montré l'application de la composite d'aluminium micro-allié dans le traitement des eaux usées industrielles contenant du cuivre et du zinc dans une large gamme de pH initial. En utilisant Malc dans le traitement, les métaux lourds sont séparés de l'eau par réduction directe des cathodes à des micro-cathodes sur la surface du composite, sous forme d'hydroxydes par les ions hydroxydes formé dans le procédé d'électrolyse et les hydroxydes d'aluminium formés par co-précipitation. Le rendement d'élimination est élevé et après moins de 40 min. Les concentrations résiduelles de ces deux métaux sont conformes aux normes d'eau potable. Le ralentissement de l'élimination du zinc par rapport au cuivre est attribué aux mécanismes d'élimination. Le principal mécanisme d'élimination du zinc est basé sur la précipitation de l'hydroxyde et la co-précipitation de $Al(OH)_3$, qui sont des processus moins efficaces. L'influence du pH sur l'élimination des métaux dépend du comportement du Malc avec le changement du pH. L'élimination du zinc est beaucoup plus touchée par le pH initial et dans des conditions basiques et acides, l'efficacité est moindre. Le rendement le plus élevé est obtenu aux alentours d'un pH neutre.
- Hankins et al, (2006) ont testé l'élimination des métaux lourds par la complexation-floculation utilisant PolyDADMAC comme flocculant cationique, ils ont montré que le processus de complexation-floculation est efficace pour l'élimination d'ions métalliques,

comme Zn^{2+} et Pb^{2+} , attaché à l'acide humique. Un tel processus de complexation-floculation a donc un intérêt potentiel pour l'élimination des métaux lourds pendant le traitement des eaux. Particulièrement les résultats ont montré que l'efficacité de cette élimination est liée au pH, elle augmente avec l'augmentation du pH, probablement l'augmentation de la concentration des ions métalliques mène à une diminution dans la quantité exigée de flocculant PolyDADMACfor. De cette façon, les ions métalliques ont une action d'auto-floculation, qui est clairement avantageuse dans un processus de traitement des eaux.

II.3 .5 Utilisation des adjuvants de coagulation-floculation

Pour une meilleure efficacité du procédé de coagulation-floculation, on utilise parfois des adjuvants de floculation qui sont des colloïdes de même charge que les particules à flocculer, ajoutés pour en augmenter la concentration et de là le nombre de chocs entre les particules, Les plus utilisés sont la silice activée, les polyélectriques, le charbon actif, la bentonite,...(Beaudry, 1984).

II.3 .5.1 La bentonite

Dans le domaine des eaux potables, la bentonite est utilisée essentiellement comme adjuvant de floculation dans le but de recharger artificiellement une eau contenant trop peu de matières en suspension, ceci afin d'obtenir une meilleure décantation (Degremont, 1989; Beaudry, 1984).

II.3 .5.2 Le kaolin

Dans l'étude de Rakotomaria et al (2011), qui ont testé la préparation de nouveaux coagulants minéraux pour valoriser chimiquement le kaolin dans le traitement des eaux. Le kaolin est attaqué par le sulfate d'ammonium sans besoin d'activation préalable, à des températures faibles comprises entre 200 et 350 °C pendant deux heures au maximum, pour obtenir des produits contenant du sulfate d'alumine et aussi de la silice. Ils ont trouvé que la silice, ajoutée en faible quantité, est un adjuvant de floculation du sulfate d'alumine et ils ont confirmé que l'ensemble du produit permet, sans séparation, de traiter aussi bien l'eau potable que les eaux usées urbaines et industrielles.

II.3 .5. 3 Le charbon actif

Lorsqu'il est utilisé en poudre (CAP), il est injecté directement dans la floculo-décanteur et sa mise en œuvre ne nécessite qu'un investissement assez faible puisqu'elle ne bouleverse pas la conception des installations déjà existantes. L'utilisation du CAP améliore le goût et l'odeur de l'eau. C'est aussi un adjuvant de floculation. Lorsque le charbon est en granulés (CAG), l'adsorption est réalisée sur des filtres, en traitement tertiaire, pour piéger une pollution spécifique ayant traversé les traitements antérieurs. La combinaison du charbon actif avec l'ozone s'avère actuellement le meilleur procédé en nature d'affinage (Mouchet,1991).

II.4 Autres procédés d'élimination du zinc

II.4 .1 Procédés membranaires

Les technologies de filtration membranaire avec différents types de membranes sont très prometteuses pour l'élimination des métaux lourds pour leur rendement élevé. L'opération est facile et peu encombrante. Le procédé membranaire utilisé pour éliminer les métaux dans les eaux usées sont l'ultrafiltration, l'osmose inverse, la nanofiltration et l'électrodialyse (Fu et Wang ,2011).

La figure 3 représente les différents types de pollution à éliminer par le procédé membranaire.

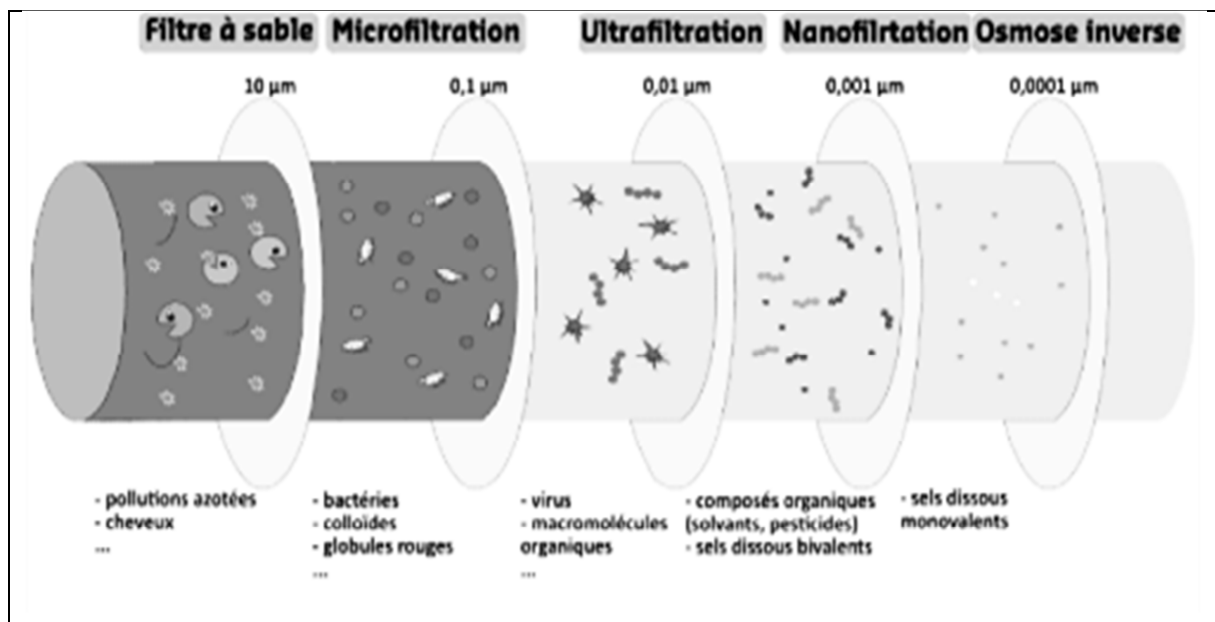


Figure3 : Seuils de coupure des procédés de filtration (www.degremont.fr)

II.4.1.1 Ultrafiltration

L'ultrafiltration (UF) est une technique membranaire qui travaille à basse pressions transmembranaires pour éliminer les métaux lourds (tableau 18). Depuis la taille des pores de membranes d'ultrafiltration qui sont plus grandes que les ions métalliques dissous, les ions passent facilement à travers les Membranes d'ultrafiltration.

Pour obtenir une grande efficacité d'élimination des ions métalliques, l'ultrafiltration micellaire améliorée (MEUF) et l'ultrafiltration de polymère renforcé (PEUF) ont été proposé (Fu et Wang, 2011).

Les membranes d'UF permettent d'éliminer les colloïdes, les particules, et les macromolécules. Étant donné la taille des pores des membranes d'UF, qui se situe entre quelques nm et une centaine de nm, certaines membranes d'UF (dans le domaine qui est le plus proche de la NF) sont capables d'enlever aussi les virus et possiblement une partie de précurseurs des trihalométhanes (THM) et une partie de la couleur (Bouchard et al, 2003) quoique cela ne soit pas très documenté dans la littérature scientifique.

Tableau 18 : Elimination des métaux lourds par UF (Fu et Wang ,2011).

UF type	Membrane	Métal	Concentration initiale	Taux d'élimination	Référence
MEUF	Polysulfone	Cd ⁺² , Zn ⁺²	50 mg/l	92-98%	Huang et al., 2010
MEUF	Amicon régénérée cellulose	Cd ⁺² , Zn ⁺²	0.5 mM	99%	Landaburu-Aguirre et al, 2010

II.4.1.2 Osmose inverse

L'osmose inverse (RO) utilise un procédé de membrane semi-perméable, permettant au fluide qui est purifié à la traversé, tout en rejetant les contaminants. RO est l'une des techniques capables de supprimer un grand nombre d'espèces dissoutes dans l'eau comme les métaux lourds (tableau 19). Il représente plus de 20% de la capacité de dessalement dans le monde (Shahalam et al, 2002).

Pontié et Coll, (2001) mentionnent que dès 1969, l'osmose inverse est présentée comme un procédé industriel « en rupture technologique » avec les traitements de l'eau existants à l'époque, en particulier ceux destinés au dessalement de l'eau de mer.

Tableau 19: Elimination des métaux lourds par RO (Fu et Wang , 2011).

CONDITIONS	Membrane	Métal	Concentration initiale	Taux d'élimination	Référence
La pression de l'opération 1100 kPa	RO	Zn ⁺² , Ni ⁺²	Zn ⁺² , 64-170 mg/l Ni ⁺² , 44-169 mg/l	98.9% 99.3%	Ipek , 2005

II.4.1.3 Nanofiltration

La nanofiltration est un procédé de séparation en phase liquide utilisant la filtration au travers des membranes semi-perméables sous l'action d'une pression.

Les capacités de séparation de la nanofiltration se situent :

- Pour les organiques, gamme de poids moléculaire allant de 200 à 600 daltons.
- Pour les sels minéraux, forte rétention globale des espèces ioniques à de faibles concentrations, et dans une séparation entre mono et multivalents pour des concentrations élevées (Arist, 2004).

Plusieurs chercheurs ont été intéressés à l'élimination des ions zinc par une membrane de nanofiltration commerciale et ce dans le but d'acquérir des connaissances sur le mécanisme de transfert de zinc ionique ainsi que les anions associés et donc proposer un modèle pour envisager la sélectivité de la membrane (Ben Frarés et al, 2005).

Ben Frarés et al (2005) ont étudié la rétention des sels de zinc et leur exploitation selon des conditions telles que la pression, les concentrations, le débit de recirculation et l'effet de co-ions sur la sélectivité de la membrane. Les résultats ont montré que la rétention du Zn²⁺ augmente avec la pression et atteint un maximum de rendement 90 %. Ce rendement varie légèrement avec la concentration initiale du métal. Ces valeurs de rétention observées ont été trouvées plus élevées en comparaison avec la rétention des autres métaux comme le cuivre ou cadmium (40%). Ben Frarés et al ont attribué cette différence de comportement à la charge de répulsion électrostatique de ZnCl₃⁻ et ZnCl₄⁻² qui forme des complexes présents en solution,

qui ont été calculé et établie en proportion dominante. Cette explication a été vérifiée et confirmée par l'étude de la rétention du zinc lors de l'utilisation des nitrates (co-ions) en place des ions chlorures. Dans le cas contraire, le débit de recirculation a été étudié et les résultats ont montré que la rétention du Zn^{+2} augmente avec l'augmentation du débit de recirculation.

II.4.1.4 Electrodialyse

L'électrodialyse (l'ED) est un autre procédé membranaire pour la séparation des ions à travers des membranes chargées d'une solution avec une utilisation d'un champ électrique comme une force agissante. Dans le traitement d'ED, les membranes utilisées changent d'ions. Les membranes sont en réalité de deux types de base : échangeuses de cations et des membranes échangeuses d'anions (Sadrzadeha et al, 2009). Les particules qui ne portent pas de charge électrique ne sont pas éliminées (www.lenntech.fr). Ce processus a été largement utilisé pour la production de l'eau potable, l'eau saumâtre et l'eau de mer, le traitement d'effluents industriels, le rétablissement des matières utiles d'effluents et la production de sel (Sadrzadeha et al. 2009). L'ED a aussi prouvé son efficacité dans le traitement des eaux usées pour éliminer les métaux lourds (Nataraj et al, 2007).

-Le rendement total de l'électrodialyse peut être abaissé par des fuites électriques se produisant au niveau de l'empilement des membranes ou des rampes d'alimentation des solutions. Au cours d'un transfert ionique prolongé au travers des membranes échangeuses d'ions, des phénomènes abaissant les performances de l'électrodialyse peuvent se produire (baisse du rendement, accroissement de la résistance électrique) et provoquer une altération irréversible des membranes (Arist, 2004).

II.4.2 L'échange d'ions

L'échange d'ions a été largement utilisé pour éliminer les métaux lourds en raison de ses nombreux avantages, tels que la haute capacité de la cinétique de traitement, la rapidité et l'augmentation de l'efficacité de rétention des métaux (Kang et al, 2004). La résine échangeuse d'ions, soit naturelle ou résine synthétique solide, possède la capacité spécifique d'échanger ses cations avec les métaux dans les eaux usées (tableau 20). Parmi les matériaux les plus utilisés dans le procédé d'échange d'ions, les résines synthétiques ; sont couramment préférées car elles sont efficaces pour éliminer pratiquement les métaux lourds de la solution (Alyüz et Veli, 2009).

- Doula (2009) a employé un Système clinoptilolite-Fe à éliminer simultanément Cu, Mn et Zn de l'eau potable. Il a constaté que le système se dispose de très grande capacité d'adsorption du métal et pour la plupart des cas, les échantillons d'eau traitée étaient propres à la consommation humaine ou toute utilisation agricole.

Tableau 20 : Elimination du zinc par un échangeur d'ion (Alvarez-Ayuso, 2003).

métal	Echangeur d'ion	Nature	Dose (g/l)	Concentration initiale du métal (mg/l)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Taux d'élimination (%)
Zn ⁺²	Clinoptilolite	Acidité faible	10	100	3,47	90

- Abdelwahab et al (2013), ont étudié l'élimination du zinc en utilisant le procédé d'échange d'ions ; le transfert massif, l'équilibre et l'étude des cinétiques ont été conduits à un déplacement du zinc dans la gamme de concentration 300 à 1000 mg l⁻¹ au pH 6 et à 20 °C. L'isotherme Langmuir a été démontrée pour fournir la meilleure corrélation pour la sorption du zinc sur purolite C-100 MH. La cinétique de sorption du Zinc sur purolite C-100 MH
- a été étudiée en utilisant les modèles pseudo premier et second ordre, le modèle de diffusion entre les particules et l'équation d'Elovich. Pour le système Zn²⁺/purolite C-100 MH la réaction chimique du pseudo premier ordre fournit le modèle convenable le plus faible, en général dans les étapes contrôlant le taux d'élimination.

II.4.3 Méthodes électrochimiques

L'électrochimie étant basée sur le transfert d'électrons, cette technique peut être susceptible de s'appliquer à un nombre important de polluants tout en respectant l'objectif environnemental par le caractère « réactif propre » de l'électron. C'est dans ce contexte que la technologie électrochimique a été développée afin de pouvoir être appliquée au traitement d'effluents industriels.

Dans le cas de l'élimination d'ions métalliques (tableau 21), la littérature est peu abondante vu qu'elle concerne une diversité importante de secteurs industriels (hydrométallurgie, traitement de surface, usine photographique, catalyseurs,...).

L'électrochimie offre différentes approches pour éliminer les ions métalliques d'effluents industriels. Ces ions peuvent être réduits à la cathode et souvent récupérés sous leur forme la plus valorisable, un film ou une poudre métallique.

Kabdas et al (2009) ont expérimentalement examiné la correction d'un métal des eaux usées contenant un complexe des métaux provenant du nickel et du zinc par l'EC utilisant des électrodes en acier inoxydable. Leur étude démontrée qu'une réduction (66 %) pour le nickel et (100 %) pour le zinc a été réalisée avec une densité appliquée de 9 mA/cm² à la concentration originale d'électrolyte (le chlorure).

Tableau 21: Elimination des métaux lourds par électrochimie (Fu et Wang, 2011).

Méthode	Métal	Concentration initiale	Taux d'élimination (%)	DENSITE (mA/cm ²)	pH optimal	Référence
EC	Zn ⁺² , Ni ⁺²	248, 270, 282, 217, 232, 236	100	9	6	Kabdas et al (2009)
EC	Zn ⁺²	20	96	8	7	Casqueira et al (2006)

II.4 .4 Flottation

A nos jours l'utilisation de la flottation est vaste dans le traitement des eaux usées. La flottation est employée pour séparer les métaux lourds d'une phase liquide utilisant l'attachement de bulle, produit dans le traitement minéral. Le flottement aérien dissous (DAF), le flottement d'ion et le flottement de précipitation sont les principaux processus de flottement pour le déplacement des ions métalliques de la solution. DAF doit permettre aux microbulles d'air d'attacher aux particules suspendues dans l'eau, le développement s'agglomère avec une densité inférieure que l'eau, les floccs montent sur l'eau et s'accumulent à la surface où ils peuvent être enlevées comme la boue (Lundh et al, 2000). DAF avait été largement étudié pour éliminer les métaux lourds dans les années 90 (Waters, 1990; Tessel et al, 1997; Tessele et al, 1998). Les tableaux 22 et 23 englobent quelques résultats des études sur l'élimination du zinc par flottation.

Le procédé de flottation est basé en communication de l'espèce métallique ionique dans l'hydrophobe des eaux usées par l'utilisation de tensio-actifs, le déplacement ultérieur de cette espèce hydrophobe par des bulles aériennes (Polat et Erdogan, 2007).

Tableau 22 : Séparation des mélanges des métaux lourds par DAF. Conditions : 0,5 g/l de Chabazite, le pH 7,5, la concentration d'alimentation, 2 ppm chaque (Ni, Cu et Zn), 30 % recyclent le ratio et 30 ppm Fe⁺³, 0,06 ppm Bufloc (Tessele et Rubio, 1997).

Ions	La concentration finale (ppm)	Taux d'élimination (%)
Ni	0,05	98,6
Cu	0,05	98,6
Zn	0,05	98,6

Tableau 23: Elimination du zinc par flottation (Tessele et Rubio, 1997)

métaux	collectionneur	Dose optimale du collectionneur (mg/l)	précipitant	Dose optimale du précipitant (mg/l)	Concentration initiale du métal (mg/l)	pH optimal	Taux d'élimination %	Références
Zn(II)	Zeolite	0.8	NA	NA	60	8–10	97	Zouboulis et al(2003)
Zn(II)	Zeolite	2	SDS	40.0	50	6.0	99	Mavrov et al (2003)
		2	HDTMA	20–40	50	9.0	96	Matis et al (2004)
Zn(II)	Lycheny-sin-A	0.04	Ferric hydroxide	600	50	4.0	100	Lazaridis et al (2001)
Zn(II)	SDS	0.05	NA	20.0	50	7–9	100	Doyle et Liu (2003)

NA: not available. **SDS :** collecteur anionique **HDTMA :** collecteur cationique

- Tessele et Rubio (1997) ont confirmé que l'adsorption de Ni, Cu et Zn révélait être très efficace (> 90 %) aux acidités plus hautes que 5,5, bien que l'assimilation métallique commence au pH 3,5.
- La flottation d'ion mise en œuvre pour enlever Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺ et Ag⁺ des eaux usées dans l'étude de Polat et Erdogan (2007), SDS et le bromure d'ammonium hexadecyltrimethyl ont été utilisés comme des percepteurs (collectionneurs). Le déplacement métallique atteint environ 74 % sous les conditions optimales au faible pH. Au pH basique ; c'est devenu aussi haut que 90 %, probablement en raison de la contribution du flottement de précipités métalliques.

II.4 .5 Précipitation chimique

La précipitation chimique est le procédé le plus utilisé dans l'industrie (Ku et Jung, 2001), car il est efficace, relativement simple et peu coûteux à exploiter. Dans la précipitation chimique, les produits chimiques réagissent avec des ions de métaux lourds pour former des précipités insolubles. La formation d'un précipité peut être séparée de l'eau par sédimentation ou filtration, l'eau traitée est ensuite décantée et déchargée ou réutilisée (tableau 24). La précipitation chimique classique comprend la précipitation d'hydroxyde et la précipitation de sulfure (Fu et Wang, 2011).

La précipitation chimique peut réussir en combinaison avec d'autres méthodes (González-Muñoz et al, 2006). Ghosh et al (2010), qui ont utilisé deux méthodes : l'électro-Fenton et la précipitation chimique de citron vert (de chaux) pour traiter les eaux usées industrielles dans le but de réduire leurs turbidité « COD » (2400 mg/l) et le Zn^{+2} (32 mg/l). Les résultats ont révélé que COD a été réduit approximativement de 88 % et 99 à 99,3 % et la précipitation du zinc a été atteinte dans la gamme de pH 9 à 10.

- Qiang et al (2011) ont éliminé le zinc (Zn^{2+}) des solutions aqueuses par hydrocalumite synthétisée et MINTEQ Visuel, qui ont été appliqués pour vérifier le procédé de précipitation. Les résultats ont montré que la capacité d'élimination maximale de Zn^{2+} était 7,34, 6,72 et 7,57 mmol l⁻¹ avec SO_4^{2-} , NO_3^- et Cl^- respectivement. La concentration initiale de Zn^{2+} était 10,2 mmol l⁻¹ dans la solution $ZnSO_4$, la concentration finale de Ca^{2+} était égale à 5,4 mmol l⁻¹ et la précipitation primaire correspondante était $ZnAl(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Cependant, dans les solutions $ZnCl_2$ ou $Zn(NO_3)_2$, à la sortie $Al(OH)_4^-$ a été principalement recristallisé avec Zn^{2+} pour former $ZnAlCl_2 \cdot 4H_2O$.

Tableau 24 : Élimination des métaux lourds par précipitation chimique (Fu et Wang ,2011)

Espèces	Concentration initiale du métal	Précipitant	pH optimal	Taux d'élimination (%)	Référence
Zn^{+2}	32 mg/l	CaO	9-10	99-99,3	Ghosh et al, 2010
$Zn^{+2}, Cu^{+2}, Cr^{+3}, Pb^{+2}$	100mg/l	CaO	7-11	99,37 - 99,6	Chen et al, 2009
$Zn^{+2}, Cu^{+2}, Pb^{+2}$	0,018, 1,34, 2,3 mg/l	H ₂ S	3	100 - 94 -92	Alvarez et al ,2007

II.4 .5.1 Précipitation de l'hydroxyde

Les précipitations d'hydroxydes sont les techniques chimiques le plus largement utilisées en raison de leur relative simplicité, faible coût et la facilité de contrôle du pH (Huisman et al, 2006). Les concentrations de chrome, de cuivre, de plomb et de zinc dans les effluents peuvent être réduite à partir de la concentration initiale de 100,0 mg / l à 0,08, 0,14, 0,03 et 0,45 mg / l respectivement. Dans le processus de précipitation de l'hydroxyde, l'ajout de coagulants tels que l'alun, des sels de fer, et des polymères organiques peuvent améliorer l'élimination des métaux lourds dans les eaux usées (Chen et al, 2009). Charemtanyarak (1999) a utilisé la coagulation chimique et la précipitation par la chaux pour traiter les eaux usées constituées de Zn, Cd, Mn et Mg avec des concentrations de 450, 150, 1085 et 3154 mg/l respectivement. Il a constaté que le pH optimal est supérieur à 9,5 et le traitement des eaux usées pourrait répondre aux normes de rejet. En outre, si le coagulant a été ajouté, la concentration résiduelle de métal lourd peut être encore diminuée.

II.4 .5.2 Précipitation des sulfures

La précipitation des sulfures est également un processus efficace pour le traitement des ions de métaux lourds toxiques. L'un des principaux avantages de ce procédé est les solubilités des sulfures de métal précipités qui sont considérablement plus bas que les précipités d'hydroxydes. Les sulfures précipités ne sont pas amphotères, et par conséquent, le procédé de la précipitation des sulfures peut atteindre un degré d'élimination de métal sur une large gamme de pH par rapport à la précipitation d'hydroxyde (Fu et Wang ,2011).

Quelques découvertes attractives ont été rapportées par Kousi et al (2007) qui ont développé un lit fixe (SRB) pour le traitement d'eaux usées contenant le zinc. Ils ont constaté que le réacteur a une capacité considérable pour réduire complètement des sulfates pour des concentrations initiales jusqu'à 6000 mg/l en éliminant complètement le zinc soluble pour des concentrations initiales jusqu'à 400 mg/l.

II.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, on a étudié les procédés d'élimination du zinc présent dans les eaux destinées à la consommation ou bien les eaux de rejets, en commençant par l'adsorption et la coagulation -floculation.

L'adsorption, un phénomène physico-chimique inter facial provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz, Elle peut être physique ou chimique. Il existe plusieurs relations non cinétiques (isothermes) qui sont proposés pour décrire la relation entre la masse de l'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Pour optimiser le procédé d'adsorption, il faut tenir compte de plusieurs variables en relation comme le pH, les conditions de mélange et la température. Enfin on a présenté une synthèse sur les travaux réalisés pour l'élimination du zinc sur la bentonite, le kaolin, le charbon actif et la goethite, Ceci afin de mettre en évidence l'importance des résultats de recherches publiés qui ont prouvé l'efficacité de l'adsorption du zinc sur les différents adsorbants.

La coagulation-floculation est une technique employée pour réduire la turbidité de l'eau et éliminer les matières en suspensions et même les métaux lourds et les rassemblant sous forme de floes. Pour optimiser le procédé de coagulation-floculation, il faut tenir compte de plusieurs variables en relation comme le pH, la dose de coagulant, la turbidité, les conditions de mélange et la température. Les principaux types de coagulant employés sont à base de sels d'aluminium ou de fer et pour une meilleure efficacité d'élimination du zinc, parfois on utilise des adjuvants comme le charbon actif, le kaolin, la chaux et la bentonite.

On a présenté aussi d'autres procédés comme la filtration sur membrane (ultrafiltration, osmose inverse, nanofiltration, électrodialyse), l'échange d'ions, la méthode électrochimique, la flottation et la précipitation chimique.

Deuxième partie :
Partie expérimentale

Chapitre 1 :
Méthodologie expérimentale

1.1 Introduction

Au cours de ce chapitre, nous présenterons la procédure expérimentale suivie pour la préparation des solutions synthétiques du zinc ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des milieux de dilution. Nous exposerons les caractéristiques des matériaux utilisés pour les essais d'adsorption ou bien utilisés entant qu'adjuvant au cours des essais de coagulation-floculation (bentonite de Mostaghanem et de Maghnia, kaolin, charbon actif en poudre et en grains et la goethite). Nous décrirons également la méthode de dosage du zinc et de mesure des paramètres physico-chimiques des eaux naturelles. Les essais d'adsorption par utilisation de chaque adsorbant seront également exposés ainsi que le déroulement des essais de coagulation- floculation.

1.2 Solution mère de zinc

La solution mère de zinc à 1000 mg/l a été préparée par dissolution du sulfate de zinc hydraté ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) de masse molaire 287,39g/mole dans l'eau distillée. Les solutions de zinc traitées sont préparées par dilutions successives de la solution mère jusqu'à l'obtention de la concentration désirée.

1.3 Caractéristiques physico-chimiques des milieux de dilution

Pour la préparation des solutions synthétiques de zinc et pour la préparation des réactifs, nous avons utilisé une eau distillée caractérisée par un pH variant entre 5,5 et 6,8 et une conductivité comprise dans la gamme 3 et 5 $\mu\text{s/cm}$.

Afin d'étudier l'effet de la minéralisation totale sur l'efficacité de l'élimination du zinc par adsorption ou par coagulation floculation, nous avons choisi l'eau du forage de Jardin London (ville de Biskra), eau fortement minéralisée, et une eau faiblement minéralisée étant l'eau minérale commercialisée de Guedila (située à Djamourah – wilaya de Biskra). Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux sont regroupées dans le tableau 25.

Tableau 25 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux testées.

	pH	Conductivité (ms/cm)	TAC (°F)	TH (F°)	Ca⁺² (mg/l)	Mg²⁺ (mg/l)	SO₄²⁻ (mg/l)	Cl⁻ (mg/l)	Zn (mg/l)
Eau de Guedila	7,34	0,52	16	54	78	83	77	42	0
Eau de forage (Jardin London)	7,76	5,69	17	104	125	175	366	983	0

I.4 Détermination des paramètres physico-chimiques

a-pH

On a mesuré le pH des échantillons à l'aide d'un pH mètre de laboratoire (HANNA instruments, pH 210). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des solutions tampons de pH égal à 4,01 et 9,18.

b-Conductivité

On a mesuré la conductivité à l'aide d'un conductimètre électrique de type LF 315. La conductivité s'exprime en siemens/cm (le sous multiple le plus employé et le micro siemens/cm).

c-Dureté totale (TH)

La dureté totale ou titre hydrométrique (TH) est la somme des concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} . Le dosage a été effectué par complexation à l'EDTA en présence du Noire Eriochrome T à pH 10 (Tardat-Henry, 1984).

d-Titre alcalin (TAC)

La méthode de dosage du TAC est basée sur le principe de neutralisation de l'échantillon par l'acide sulfurique (N/50) en présence du méthylorange (Tardat-Henry, 1984).

e-Dosage des sulfates

On a dosé la teneur en sulfates dans les échantillons d'eau par colorimétrie en utilisant un photomètre PALINTEST à une longueur d'onde 520 nm en présence du chlorure de baryum (catalogue de l'appareil).

f-Dosage des chlorures

Pour le dosage des chlorures nous avons utilisé la méthode de Mohr. Cette méthode est basée sur le titrage de l'échantillon avec le nitrate d'argent (0,0141 éq/l) en présence de chromate de potassium comme indicateur coloré (Tardat-Henry, 1984).

g-Dosage du calcium et détermination de la teneur des ions magnésium

Les ions Ca^{2+} sont dosés par complexométrie dans un milieu alcalin à pH égal à 12, en présence de la soude (NaOH) avec le Murexide comme indicateur coloré. Nous titrons par l'EDTA (0,02 éq/l) jusqu'au virage pourpre (Tardat-Henry, 1984). La différence entre la dureté totale et la dureté calcique donne directement la dureté magnésienne (la teneur en magnésium).

1.5 Méthode de dosage du zinc

Deux méthodes d'analyse du zinc ont été considérées dans ce travail. Nous avons opté pour l'absorption atomique vue sa grande précision pour les faibles concentrations. Cependant, vu la panne du spectrophotomètre à absorption atomique au cours de nos travaux de thèse, on a déterminé le zinc dans les échantillons traités par coagulation-floculation par la méthode colorimétrique à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible.

1.5.1 Dosage du zinc par absorption atomique

Pour déterminer la teneur des ions Zn^{2+} dans les échantillons d'eau, nous avons employé un spectrophotomètre à absorption atomique de type de Shimadzu AA – 6200 (Figure 4) à une longueur d'onde $\lambda = 213,86 \text{ nm}$.



Figure 4 : Spectrophotomètre à absorption atomique utilisé pour le dosage du zinc dans l'eau.

La spectrométrie d'absorption atomique repose sur l'absorption (Figure 5) par les éléments à l'état atomique d'un rayonnement issu d'une lampe à cathode creuse ou à décharge. Compte tenu de la nature discrète des niveaux d'énergie des atomes, la source lumineuse doit contenir l'élément à analyser ; ainsi son spectre d'émission correspond exactement au spectre

d'absorption de l'élément à analyser. Autrement dit, les photons issus de la lampe remplissent les conditions de résonance pour les atomes « cible » donc induisent des transitions électroniques ce qui provoque l'absorption (Galez,2011).

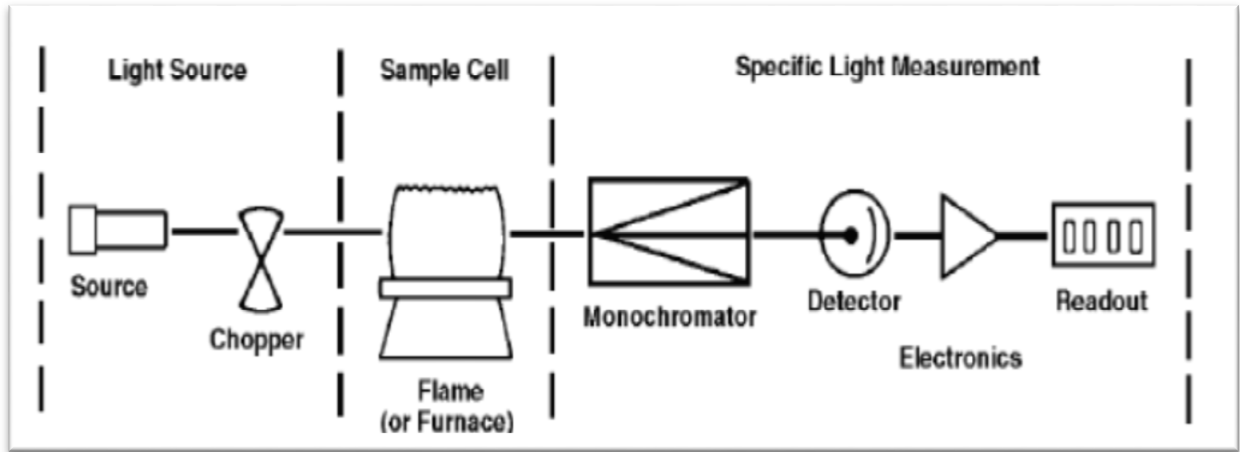


Figure 5 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un spectromètre à absorption atomique (Galez, 2011).

En résumé, on peut dire que la spectrométrie d'absorption atomique est appliquée de manière courante à l'analyse quantitative d'un très grand nombre d'éléments. Son domaine d'application le plus fréquent reste celui du dosage des traces pour des teneurs comprises entre quelques parties par milliard (10^{-9}) et quelques dixièmes de pourcent (10^{-3}).

Pour mesurer la teneur de zinc dans un échantillon d'eau, on doit procéder à l'étalonnage de l'appareil. Pour chaque 100 ml de l'étalon on ajoute 0,07 ml d'acide nitrique. Nous notons la lecture en commençant par l'étalon de plus faible concentration en zinc. Nous traçons ensuite une courbe d'étalonnage (cette même courbe est donnée par le logiciel de l'appareil). Dans le tableau 26 et sur la figure 6 on a représenté un exemple des données et de la courbe d'étalonnage qu'on doit refaire avant chaque série de mesure.

Tableau26 : Données de la courbe d'étalonnage pour le dosage du zinc par absorption atomique.

[Zn ²⁺] (mg/l)	0	0,1	1	2	4	5	10
lecture	0	0,014	0,2042	0,3521	0,655	0,7787	1,4964

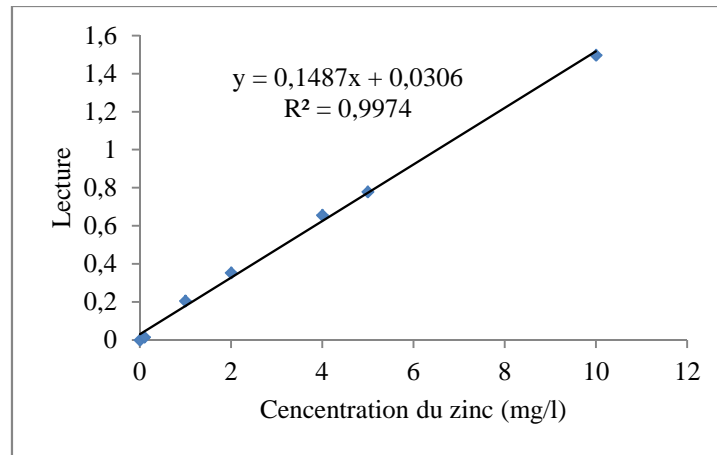


Figure 6 : Courbe d'étalonnage pour la mesure des ions zinc par absorption atomique

Selon cet exemple, en utilisant un ajustement des points par la méthode des moindres carrés, la droite obtenue a alors pour équation :

$$Y = a(X) + b$$

Où (X) est la concentration en zinc; (Y) est la lecture.

Pour déterminer la teneur en zinc de l'échantillon à analyser, nous procédons de même que pour les étalons. Nous notons la lecture correspondante puis, en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage, nous calculons la concentration inconnue en zinc.

1.5.2 Dosage du zinc par colorimétrie

Le ferrocyanure réagit avec le zinc pour donner un précipité colloïdal, Le ferrocyanure de zinc susceptible d'un dosage colorimétrique (Rodier, 1996).

Dans une série de tubes bouchés émeri et numérotés, on introduit les réactifs suivants (acide chlorhydrique (d=1,19), solution de chlorure d'ammonium à 10%, solution de sulfite de sodium à 10%, solution de ferrocyanure de potassium à 0,5%) en agitant après chaque addition. La mesure de l'absorbance en UV à 650 nm permet une détermination rapide de la concentration en zinc dans les solutions synthétiques d'eau distillée et d'eau minérale.

Les limites d'utilisation de la méthode se situent entre 0,5 et 10 mg de zinc par litre. En dehors de ces limites on doit concentrer ou diluer convenablement l'eau à examiner.

Afin de mesurer la teneur du zinc dans un échantillon on a préparé à partir de la solution mère à 1000 mg Zn/l une série de solutions étalons de zinc (0 à 10 mg/l) en eau distillée. Pour chaque solution on lit l'absorbance sur le spectrophotomètre UV (Optizen 2120 UV) (Figure 7) à une longueur d'onde 650 nm. Dans le tableau 27 et sur la figure 8 on a représenté un exemple des données et de la courbe d'étalonnage qu'on doit refaire avant chaque série de mesure.



Figure 7: Spectrophotomètre utilisé pour le dosage du zinc par colorimétrie

Tableau 27: Donnée d'une courbe d'étalonnage pour le dosage du zinc par colorimétrie.

Zn (mg/l)	0	0,5	1	2	5	6	10
Absorbance à 650 nm	0	0,004	0,011	0,018	0,042	0,05	0,089

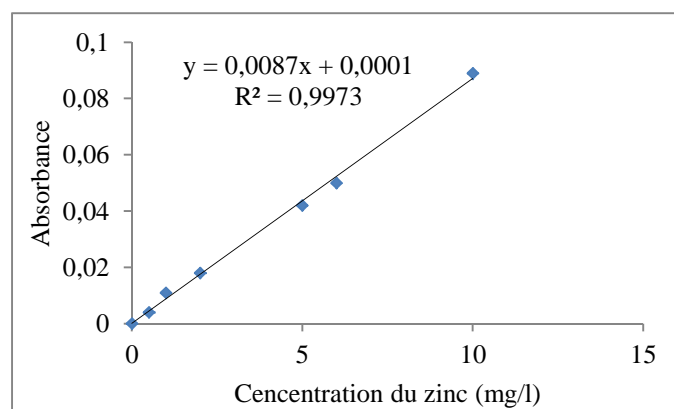


Figure 8: Exemple d'une courbe d'étalonnage pour le dosage du zinc par colorimétrie.

On lit l'absorbance de l'échantillon sur le spectrophotomètre en UV et on détermine la teneur correspondante en zinc (mg/l) en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage tracée.

I.6 Essais d'adsorption

I.6.1 Description des adsorbants utilisés

Pour la réalisation des essais d'élimination du zinc, nous avons utilisé séparément six adsorbants, étant la bentonite de Maghnia, la bentonite de Mostaghanem, le kaolin, le charbon actif en poudre (CAP), le charbon actif en grains (CAG) et la goethite.

a-Bentonite de Maghnia et de Mostaghanem

- La bentonite de Maghnia est une argile riche en montmorillonite et provenant du Nord-ouest de l'Algérie. Elle provient du gisement de Hammam Bouhrara (Maghnia). C'est une bentonite sodique, de couleur blanche et de surface spécifique égale à 80 m²/g.
- La bentonite de Mostaghanem provient des gisements de M'Zila (Mostaghanem). C'est une bentonite calcique, de couleur gris et de surface spécifique inférieure à celle de la bentonite de Maghnia et elle est égale à 65 m²/g.

Les caractéristiques des deux bentonites sont déterminées par le laboratoire de l'unité de l'ENOF (Entreprise nationale des produits miniers non ferreux) et sont résumées dans le tableau 28.

Tableau 28 : Caractéristiques physico-chimiques des bentonites de Maghnia et de Mostaghanem (ENOF, 1997).

Bentonite	Surface spécifique (m ² /g)	pH	Cations échangeables (méq/100g)			
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Maghnia	80	6,2	30,6	12,8	36,2	9,5
Mostaghanem	65	9,1	43,6	4,2	25,2	6,0

b-Kaolin

Le kaolin (Al₂Si₂(OH)₄) : c'est un produit Aldrich de surface spécifique 19,8 m²/g.

c-Charbon actif en grains (CAG)

Le CAG que nous avons utilisé est une production de DARCO Aldrich, de surface spécifique égale à 550 m²/g et de granulométrie variant entre 12 à 20 mesh (0,3 à 0,5 mm).

d-Charbon actif en poudre (CAP)

C'est un produit provenant du laboratoire Riedel-de Haen, de surface spécifique égale à 658 m²/g et de granulométrie égale à 20 nm.

f-Goethite

La goethite utilisée est un produit FLUKA. C'est un hydroxyde de fer de formule chimique FeHO₂ et de surface spécifique 20,5 m²/g.

1.6.2 Protocole suivi pour les essais d'adsorption

Nous avons réalisé nos essais en réacteur statique sur des agitateurs magnétiques. Par mise en contact d'un litre d'une solution synthétique du zinc avec une dose constante de l'adsorbant. Après le temps d'équilibre, chaque échantillon prélevé est filtré sous vide à l'aide d'une membrane à 0,45 µm de porosité. La teneur résiduelle en zinc est ensuite déterminée par absorption atomique ou par spectrophotométrie. Le rendement d'élimination R(%) est défini par :

$$R\% = ((C_0 - C) / C_0) * 100$$

C₀ : concentration initial zinc.

C : concentration résiduelle zinc en solution.

Pour la réalisation des essais d'élimination du zinc par adsorption, en solutions synthétiques d'eau distillée et en eaux minéralisées. Nous avons utilisé deux charbons actifs (en grains et en poudre), la goethite, le kaolin et la bentonite de Mostaganem et de Maghnia. Différents paramètres réactionnels sont étudiés, la cinétique de rétention du zinc par l'adsorbant, le pH du traitement (de 4 à 9), l'effet de la teneur initiale du zinc (de 1 à 20 mg/l) et de la dose de l'adsorbant (de 0,012 à 8 g/l).

L'effet du pH a été étudié en tamponnant la solution synthétique de zinc par utilisation des solutions HCl (0,1 N) et NaOH (0,1N) durant l'essai d'adsorption.

I.7 Essais de coagulation-floculation

I.7.1 Coagulant utilisé

Le coagulant utilisé est le sulfate d'aluminium de formule chimique : [Al₂(SO₄)₃, 18H₂O], et de masse molaire égale à 666,42 g/mol. Des solutions mère à 10g/l ont été périodiquement préparées.

1.7.2 Protocole suivi pour les essais de coagulation-floculation

Pour la réalisation des essais d'élimination du zinc par coagulation –floculation, en solutions synthétiques d'eau distillée et en eau minérale, on a utilisé un flocculateur de laboratoire (Fisher 11198) (Figure 9).



Figure 9: Flocculateur de laboratoire utilisé pour les essais de coagulation-floculation

Nous avons réalisé les essais en suivant les étapes suivantes :

- Une agitation rapide pendant 3 min avec une vitesse égale à 200 tr /min.
- Une agitation lente pendant 17 min avec une vitesse égale à 45 tr / min
- Une décantation durant 30 minutes.

Après décantation on a prélevé de chaque béccher un échantillon pour pouvoir mesurer la teneur de zinc résiduel et du pH de la solution.

Différents paramètres réactionnels ont été étudié, en commençant par la détermination de la dose optimale du sulfate d'aluminium en faisant varier la dose du coagulant de 5 à 220 mg/l en eau distillée et de 40 à 500 mg/l en eau minérale, le pH de traitement (de 4 à 10), la teneur initiale en zinc (de 1 à 40 mg/l) et l'effet de la présence d'un adjuvant de coagulation en déterminant sa dose optimale en variant les doses d'adjuvants de 1 à 12 mg/l en eau distillée et de 4 à 200 mg/l en eau minérale. Les adjuvants testés individuellement sont les matériaux utilisés au cours des essais d'adsorption (le CAG, le CAP, bentonite de Mostaghanem et de Maghnia, le kaolin et la goethite).

1.8 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de donner un aperçu sur la méthodologie expérimentale suivie au cours de notre étude.

Nous avons décrit la préparation des solutions synthétiques de zinc en eau distillée, les caractéristiques physico-chimiques des eaux souterraines que nous avons utilisées pour les essais d'adsorption et de coagulation-floculation, les méthodes de dosages et les adsorbants et le coagulant utilisés.

Nous avons également décrit les différentes étapes des essais d'adsorption et des essais de coagulation-floculation.

Chapitre 2 :

Résultats des essais d'adsorption

II.1 Introduction

L'objectif de cette phase de notre étude est de tester l'élimination du zinc par adsorption en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux à minéralisations différentes. Les matériaux choisis comme adsorbants sont la bentonite de Maghnia, la bentonite de Mostaghanem, le kaolin, le charbon actif en poudre (CAP), le charbon actif en grains (CAG) et la goethite. Différents paramètres réactionnels ont été testés tels que les cinétiques d'adsorption, la dose de chaque adsorbant, l'effet de la teneur initiale en zinc, le pH de traitement et l'effet de la minéralisation. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles et d'une comparaison entre l'efficacité de l'élimination du zinc dans chaque milieu de dilution.

II.2 Résultats et discussion

II.2.1 Etude de la cinétique d'adsorption

Nous avons suivi l'évolution des rendements d'élimination du zinc en fonction du temps de contact (2 minutes à 6 heures) pour les solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées contenant initialement 5 mg/l de zinc. La dose de chaque adsorbant introduit est de 1g/l. La connaissance du temps d'équilibre est nécessaire à l'établissement des isothermes d'adsorption. Ce temps correspond au maximum d'efficacité de l'adsorption du zinc et donc au minimum des teneurs en zinc résiduel (figure 10 et 11).

D'après les résultats obtenus dans la figure 10 (eau distillée); le temps d'équilibre pour chaque adsorbant peut être estimé à :

- 3 heures dans le cas de l'utilisation du charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG).
- 1 heure pour le kaolin.
- 30 minutes pour la goethite.
- 20 minutes pour la bentonite de Mostaghanem et la bentonite de Maghnia.

Au-delà de ce temps, nous pouvons observer une diminution du rendement d'élimination du zinc en solution, caractéristique d'une désorption du polluant par chaque adsorbant.

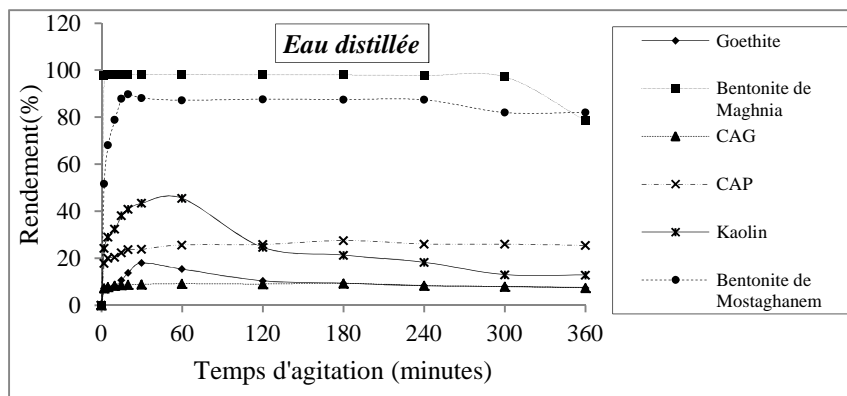


Figure 10 : Evolution de la cinétique d'adsorption du zinc ($[Zn]_0 = 5 \text{ mg/l}$) sur chaque adsorbant en eau distillée (Dose de l'adsorbant = 1 g/l).

Les résultats obtenus (figure 10) montrent que le rendement d'élimination du zinc varie avec le temps d'agitation. On obtient un maximum d'efficacité au bout de 20 minutes avec un pourcentage de 98,24 % pour la bentonite de Maghnia et 89,8 % pour la bentonite de Mostaghanem. En effet, la valeur maximale d'élimination correspondante à une heure d'agitation est 45,48 % en utilisant le kaolin comme adsorbant et est de 18 % après 30 minutes d'agitation en utilisant la goethite. Dans le cas du charbon actif en poudre et en grains on a obtenu des pourcentages d'élimination du zinc de 27,54% et 9,34% respectivement après 3 heures d'agitation (tableau 29).

L'évolution des cinétiques de fixation du zinc sur les argiles, les charbons actifs ou sur la goethite démontre avant tout la réversibilité des échanges mis en jeu et la nature physique des interactions adsorbant- zinc.

Nous pouvons distinguer deux étapes au cours de la cinétique d'adsorption du zinc pour tous les adsorbants. Au cours de la première étape, une augmentation rapide jusqu'au temps d'équilibre, ceci s'explique par une fixation rapide des ions Zn^{2+} sur la surface des adsorbants, c'est l'étape de transfert de masse externe.

Au-delà de ce temps, c'est la deuxième étape de la cinétique qui se manifeste par une diminution progressive de la concentration résiduelle du zinc. Cette diminution est peut être due à un relargage des ions Zn^{2+} par les sites de l'adsorbant.

Nous avons aussi suivi l'évolution des rendements d'élimination du zinc en fonction du temps d'agitation de 2 minutes à 6 heures en eaux minéralisées. D'après les résultats présentés par les figures 11 et 12, Le temps d'équilibre n'est pas atteint pendant la durée des essais (6 heures) pour les six adsorbants et dans les deux milieux de dilution. Car les rendements d'élimination du zinc augmentent au fur et à mesure avec l'augmentation du temps d'agitation.

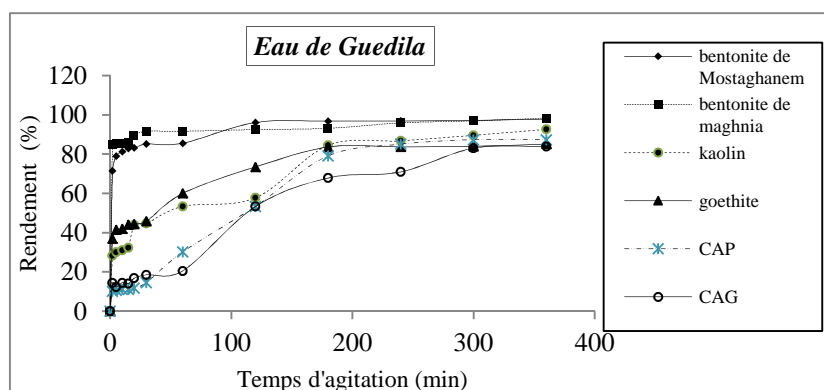


Figure 11: Evolution de la cinétique d'adsorption du zinc ($[Zn]_0 = 5 \text{ mg/l}$) sur chaque adsorbant en eau de Guedila (Dose de l'adsorbant = 1 g/l).

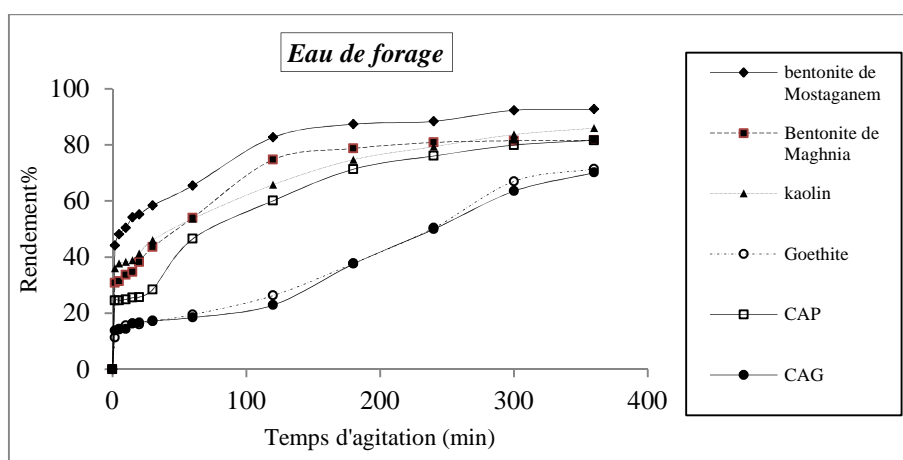


Figure12: Evolution de la cinétique d'adsorption du zinc ($[Zn]_0 = 5 \text{ mg/l}$) sur chaque adsorbant en eau de forage (Dose de l'adsorbant = 1 g/l).

Si on compare les rendements obtenus dans les trois milieux de dilution, on peut remarquer une grande amélioration dans le rendement d'élimination du zinc en eaux minéralisées par rapport à ceux obtenus en eau distillée pour chaque adsorbant testé. Les rendements varient entre (83,9 et 98,42%) en eau de Guedila et entre (70,07 et 92,68 %) en eau de forage (tableau 29 et figure13).

Tableau 29: Résultats optima des essais des cinétiques d'adsorption du zinc ([Zn]₀ = 5 mg/l) sur chaque adsorbant (Dose de l'adsorbant = 1 g/l).

Eau de Guedila (après 6 heures d'agitation)						
	Bentonite de Mostaghanem	Bentonite de Magnia	kaolin	Goethite	CAP	CAG
pH	8,29	8,22	8,54	8,33	8,53	8,47
Rendement %	97,94	98,42	92,67	85,19	87,40	83,9
Eau de forage (après 6 heures d'agitation)						
	Bentonite de Mostaghanem	Bentonite de Magnia	kaolin	Goethite	CAP	CAG
pH	8,35	8,24	8,16	8,13	8,15	8,07
Rendement %	92,68	81,65	85,94	71,42	81,58	70,07
Eau distillée						
	Bentonite de Mostaghanem	Bentonite de Magnia	kaolin	Goethite	CAP	CAG
Temps d'équilibre	20 minutes	20 minutes	1 heure	30minutes	3 heures	3 heures
pH	8,84	7,75	5,75	6,56	6,75	5,33
Rendement %	89,80	98,24	45,48	18	27,54	9,34

La figure 13 représente un histogramme des rendements optima des cinétiques d'adsorption du zinc dans les trois milieux de dilution et pour les six adsorbants.

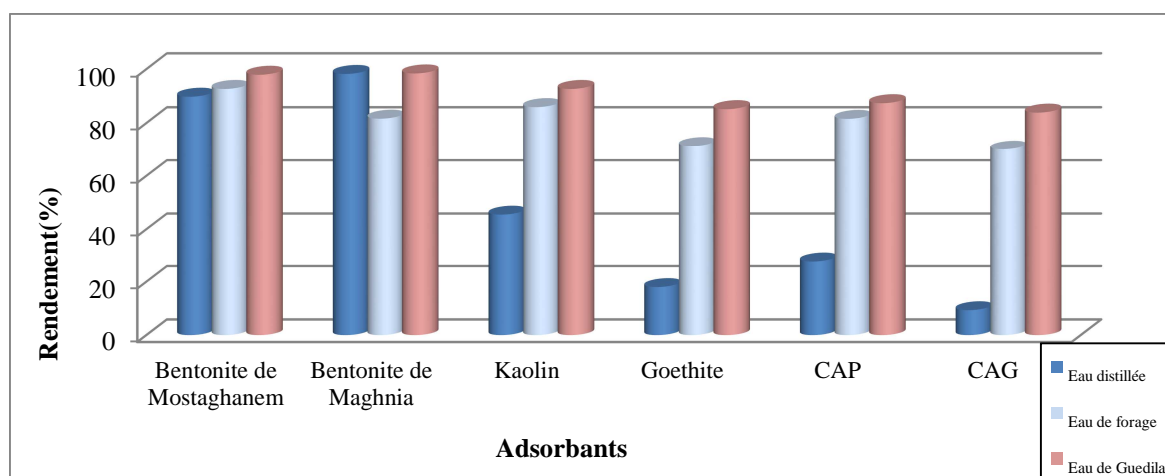


Figure 13: Rendements optima des essais des cinétiques d'adsorption du zinc ([Zn]₀ = 5 mg/l) sur chaque adsorbant (Dose de l'adsorbant = 1 g/l).

Si on compare les résultats obtenus pour les deux eaux minéralisées, on trouve que l'eau de Guedila a donné des rendements élevés par rapport à l'eau de forage, cela est peut être due à l'effet de la compétition entre les différents ions minéraux présents dans les deux eaux.

A l'équilibre d'adsorption, l'efficacité des adsorbants (figure 12) varie dans l'ordre suivant :

En eau distillée : R (%) bentonite de Maghnia > R (%) bentonite de Mostaghanem > R (%) kaolin > R (%) CAP > R (%) goethite > R (%) CAG.

En eau de Guedila : R (%) bentonite de Maghnia > R (%) bentonite de Mostaghanem > R (%) kaolin > R (%) CAP > R (%) goethite > R (%) CAG.

En eau de forage : R (%) bentonite de Mostaghanem > R (%) kaolin > R (%) bentonite de Maghnia > R (%) CAP > R (%) goethite > R (%) CAG.

On remarque que les argiles donnent toujours les meilleurs rendements par rapport aux charbons actifs et à la goethite. Adams et Evans en 1978, ont confirmé que parmi tous les minerais d'argiles ; La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est plus importante en raison de son substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique.

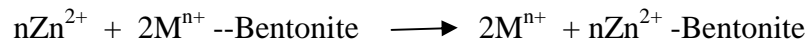
De nombreux auteurs se sont penchés sur les interactions entre les ions susceptibles de s'adsorber sur les sédiments argileux, cette compétition peut aboutir à des phénomènes de relargage par ces sédiments. Selon Farrah et peckering (1977), les résultats des travaux d'adsorption du cuivre, zinc, plomb, cadmium, dans les solutions aqueuse en présence de la montmorillonite ont donné l'ordre préférentiel d'adsorption des ions $\text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Cet ordre d'adsorption diffère selon l'adsorbant utilisé.

Selon l'étude de Ferhat (2012) sur la co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, au bout de 20 minutes de contact seulement le taux d'élimination du Zn est presque totale dépassant les 99% avec une capacité d'adsorption correspondant à 26,4 mg/g.

L'élimination du Zn^{2+} a été testée par Veli et Alyuz (2007) en utilisant la bentonite de Cankiri (Turky). Ils ont prouvé que le pH est un facteur significatif dans le processus d'adsorption du fait qu'il produit des changements électrostatiques dans les solutions. Ils ont également montré que l'équilibre a été atteint après une très courte période qui était de 5 minutes.

Zhang et al. (2011) ont étudié l'effet du temps de contact sur l'élimination du zinc par utilisation d'une bentonite brute (RB) et une bentonite modifiée par l'hydroxyde de calcium (ACB). Les essais ont été réalisés par mise en contact d'une solution de 100 mg/l de Zn^{2+} avec 1 g/l de l'adsorbant et en ajustant le pH à 6,5. Les résultats ont montré que la bentonite activée permet d'atteindre 67 % d'élimination après 5 minutes et atteint 100% à 150 minutes de contact. La bentonite brute permet d'atteindre seulement 31 % à 5 minutes et 40 % vers la fin de l'expérience (480 minutes).

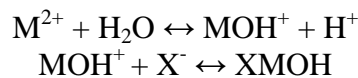
Bradl (2005) suppose que les mécanismes d'adsorption incluent l'échange d'ion (réaction et fixation). Une réaction entre le Zn^{2+} et un cation échangeable à la surface de l'argile peut être exprimée par :



n: valence du cation échangeable.

M: Cation échangeable par la bentonite comme Na, K, Mg et Ca.

Basta et Tabatabai (1992), proposent le mécanisme suivant pour l'adsorption des métaux sur les sites négatifs de la bentonite :



X : surface de la bentonite ; **M** : métal.

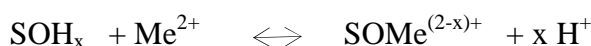
L'étude de Arias et al (2009) indique clairement que l'adsorption d'ion métallique de zinc (Zn^{2+}) sur le kaolin passe par deux étapes : une adsorption très rapide d'ion métallique de zinc à la surface externe est suivie par la diffusion lente d'intra-particule dans l'intérieur de l'adsorbant. Le temps d'équilibre est 60 minutes.

Madhava-Rao et al, (2008) ont étudié l'élimination du zinc par adsorption sur le charbon actif de la coque de Ceiba pentandra (déchet agricole), les résultats de la cinétique obtenus ont montré que le temps d'équilibre est 50 min pour une concentration initiale de zinc de 50 mg/l et un pH égal à 6. Kouakou et al en (2013), ont testé l'adsorption du zinc sur un charbon actif commercial, ils ont mélangé 20 ml d'une eau industrielle homogénéisée avec 0,1 g de charbon actif dans un bécher de 250ml et ils ont appliqué une agitation pendant 6 heures, le temps d'équilibre trouvé est une heure à pH 6 et à une température égale à 27⁰. Plusieurs études ont aussi confirmé l'efficacité du charbon actif sur l'élimination du zinc comme l'étude de Monser et Adhoum en (2002) qui ont rapporté les résultats de colonne de lit fixe du

charbon actif modifié avec le sodium diethyl dithiocarbamate (SDDC) sur l'adsorption des ions Cu (II), Zn (II), Cr (VI) . Ils ont trouvé que le charbon actif modifié avec SDDC avait une capacité de déplacement efficace pour Cu (II) (quatre fois), Zn (II) (quatre fois) et Cr (VI) (deux fois) plus grand qu'au charbon actif non traité. Ils ont rapporté que le SDDC est adsorbé sur la partie hydrophobe de la surface du charbon.

Gräfe et Sparks (2005) ont étudié la cinétique d'adsorption du zinc et de l'arsenic sur la goethite. Ils ont trouvé que 95 % et 72 % de l'arsenic et du zinc sont adsorbés dans les 8 premières heures, ils ont utilisé Na_2HAsO_4 et ZnCl_2 avec des concentrations de 250 μM de As(V) et Zn (II) en présence de 10, 100 et 1000 mg/l de la goethite successivement à pH 7.

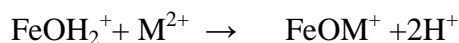
Benjamin et Leckie (1981) proposent le mécanisme suivant afin de décrire l'adsorption de métaux divalents à la surface de l'hydroxyde de Fer :



x: le nombre de protons libérés par le métal (**Me**) adsorbé.

SOH_x : la concentration moyenne des surfaces des sites occupées par le métal.

L'adsorption des cations bivalents M^{2+} sur les oxydes de fer peut être écrite comme suit Mohapatra et al (2010) :



Le relargage des ions adsorbés peut se produire s'il y a un déplacement des équilibres entre les différentes formes ioniques de l'élément dans l'eau.

Le pH pourrait jouer un rôle important dans le déplacement de l'équilibre. En effet, nous avons pu observer en eau distillée, tout au long de l'agitation, et pour tous les essais, une légère diminution du pH entre 2 minutes et 6 heures (figure 14). Cette diminution du pH des suspensions des adsorbants pourrait s'expliquer par une migration d'ions H^+ de la phase solide d'adsorbant vers la solution.

L'évolution du pH pendant l'essai de la cinétique des deux eaux minéralisées est présenté sur les figures 15 et 16. On remarque pour tous les adsorbants une amélioration des rendements avec l'augmentation du temps d'agitation.

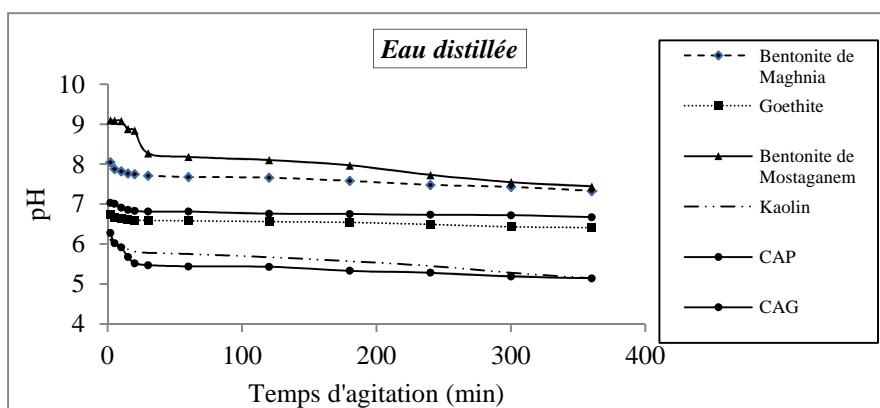


Figure 14 : Evolution du pH en fonction du temps d'agitation en eau distillée ($[Zn]_0=5$ mg/l, dose de l'adsorbant =1 g/l).

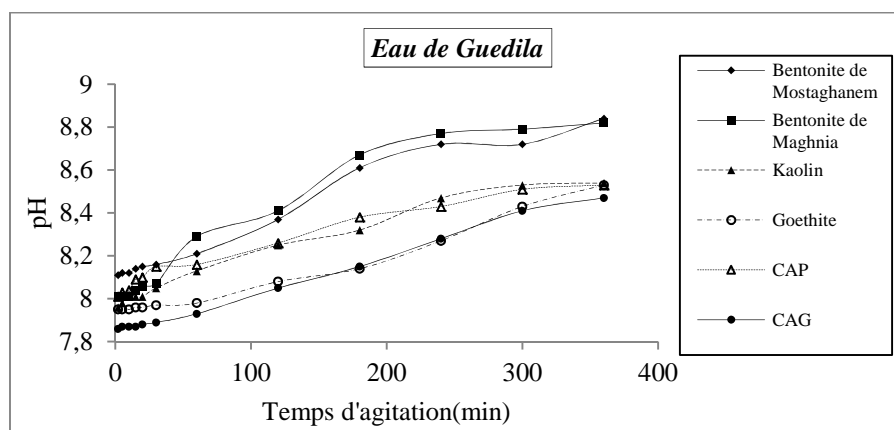


Figure 15 : Evolution du pH en fonction du temps d'agitation en eau de Guedila ($[Zn]_0=5$ mg/l, dose de l'adsorbant =1 g/l).

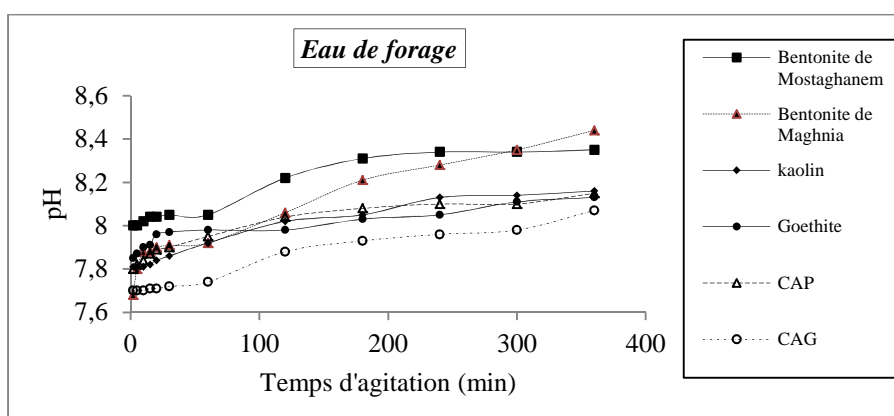


Figure 16 : Evolution du pH en fonction du temps d'agitation en eau de forage ($[Zn]_0=5$ mg/l, dose de l'adsorbant =1 g/l).

II.2.2 Effet de la dose de l'adsorbant

Au cours de cette étape, on a fait varier la dose de l'adsorbant de 0,012 à 8g/l en eau distillée et de 1 à 6g/l en eaux minéralisées, pour une teneur initiale en zinc de 5 mg/l. Les solutions ont été maintenues en agitation pendant le temps d'équilibre correspondant à chaque adsorbant en eau distillée et pendant 6 heures en eaux minéralisées en utilisant les six adsorbants en eau de Guedila et en utilisant seulement la bentonite de Mostaghanem en eau de forage.

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination du zinc augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant introduit (Figures 17, 18 et 19). En eaux minéralisées pour une dose constante de l'adsorbant, on remarque une augmentation des rendements d'élimination du zinc avec l'augmentation temps d'agitation (de 2 minutes jusqu'à 6 heures) (Figure 18 et 19).

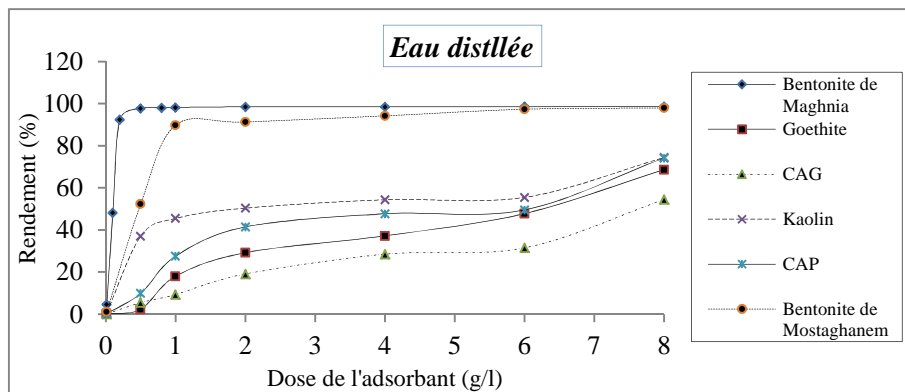


Figure 17: Evolution du rendement d'élimination du zinc ($[Zn]_0 = 5 \text{ mg/l}$) en fonction de la dose de l'adsorbant en eau distillée.

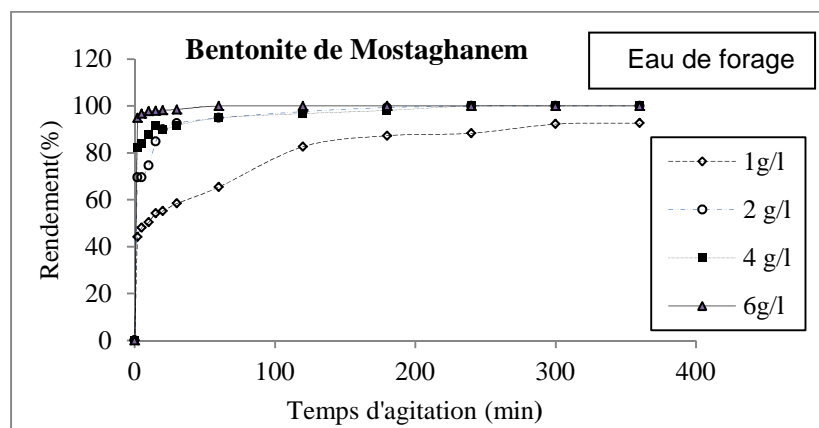


Figure 18: Evolution du rendement d'élimination du zinc ($[Zn]_0 = 5 \text{ mg/l}$) en fonction de la dose de la bentonite de Mostaghanem en eau de forage.

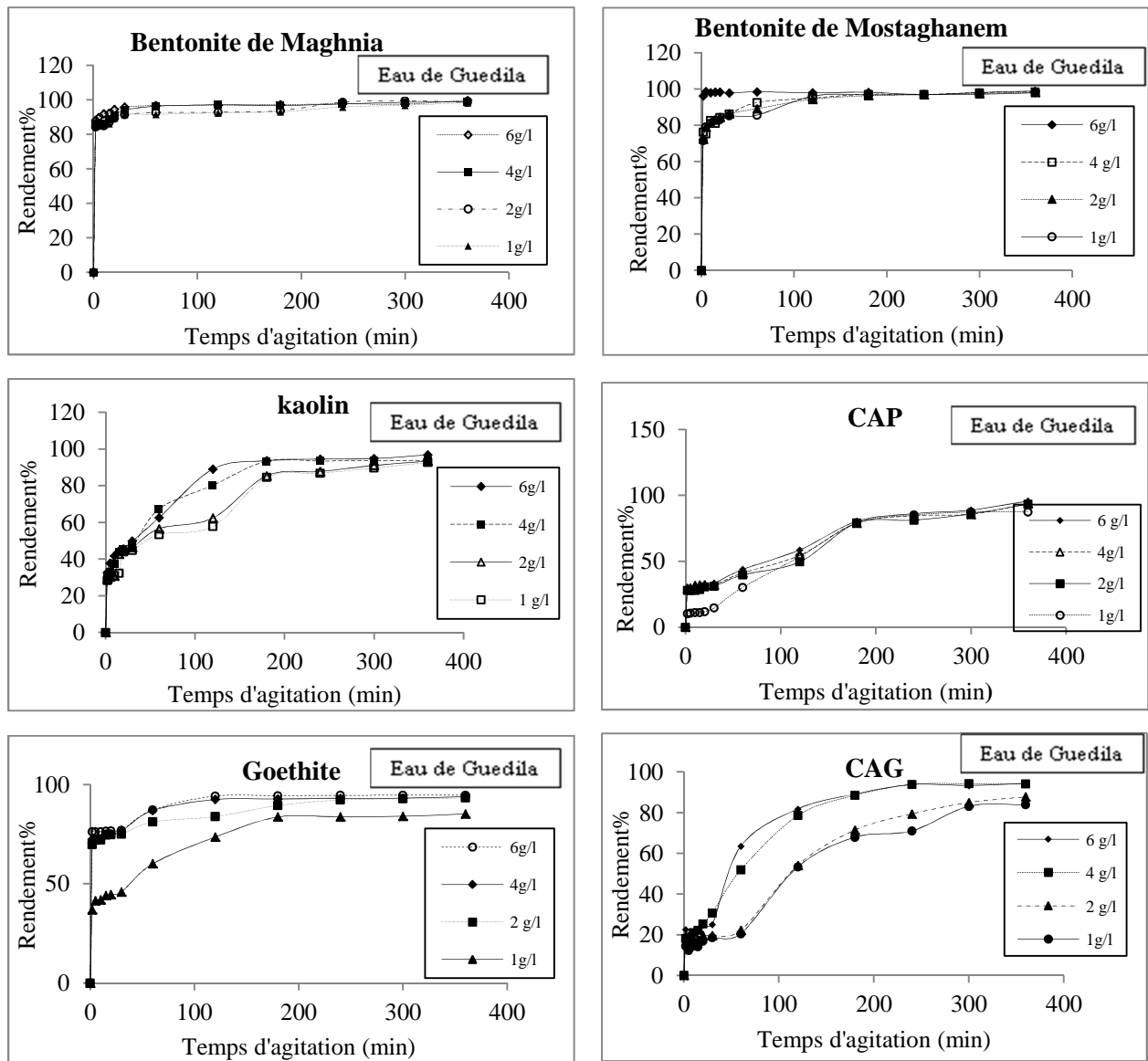


Figure 19: Evolution du rendement d'élimination du zinc ($[Zn]_0 = 5 \text{ mg/l}$) en fonction de la dose de l'adsorbant en eau de Guedila.

L'amélioration des rendements d'élimination du zinc avec la dose de l'adsorbant, peut être justifiée par le fait que l'augmentation de la dose de l'adsorbant permet d'assurer des sites supplémentaires d'adsorption des ions zinc.

En eau distillée et pour les deux bentonites, les teneurs résiduelles obtenus en zinc sont toutes largement inférieures à la norme de potabilité (3 mg/l) (OMS, 2004). La stabilité du rendement au-delà de la dose de 1g/l de bentonite est due à la saturation des sites d'adsorption. Pour une dose de 8g/l de kaolin, CAP, goethite et de CAG les rendements atteints 74,4 ; 74,2 ; 68,68 et 54,49 % respectivement (Figure 17).

L'efficacité des adsorbants en eau distillée varie dans l'ordre suivant :

R (%) bentonite de Maghnia > R (%) bentonite de Mostaghanem > R (%) kaolin > R (%) CAP
> R (%) goethite > R (%) CAG.

En eaux minéralisées, pour une dose constante de l'adsorbant, la présence d'éléments minéraux a probablement fait retarder l'obtention du temps d'équilibre par l'intervention des réactions de précipitation du zinc en plus du phénomène d'adsorption.

On remarque une grande amélioration dans les rendements de l'élimination du zinc en solutions synthétiques d'eaux minéralisées par rapport à ceux obtenus en eau distillée (Figure 20). Cela a une relation directe avec la présence des éléments minéraux dans les solutions et leurs interactions avec le zinc pour les sites des adsorbants utilisés.

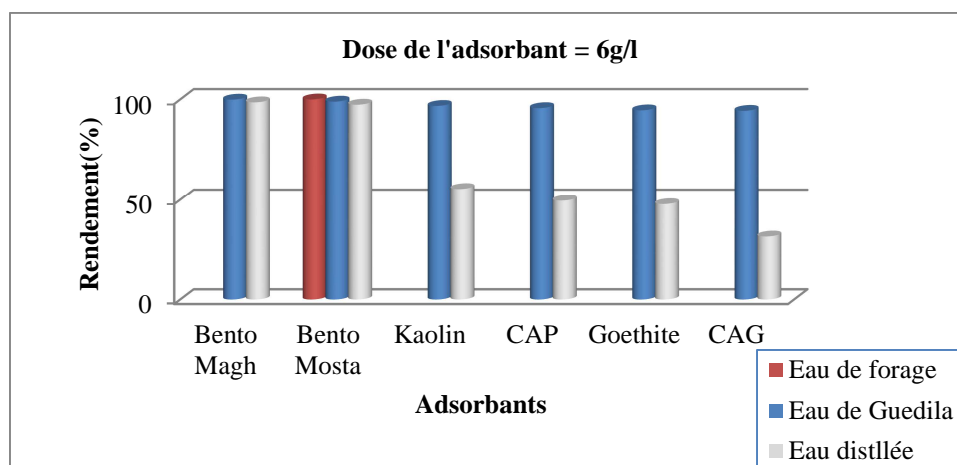


Figure 20 : Rendement optima des essais d'adsorption du zinc ($[Zn]_0 = 5 \text{ mg/l}$) sur chaque adsorbant en eau minéralisées et en eau distillée après 6 heures d'agitation (Dose de l'adsorbant = 6 g/l).

L'augmentation du rendement de l'élimination du zinc avec la dose de l'adsorbant a été remarquée par plusieurs chercheurs :

L'étude de Ferhat (2012) sur la co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, les résultats confirment que le taux d'élimination du Zn par la bentonite augmente avec la quantité d'adsorbant mise en solution de (1 à 5 g/l) avec une teneur en zinc initiale égale à 80 mg/l.

Selon Zhang et al. (2011), le rendement d'élimination du zinc (100 mg/l) augmente avec l'augmentation de la dose de bentonite (0,2 à 2 g/l).

Mishra et Patel (2009) ont trouvé le même résultat en utilisant le kaolin (5 à 20 g/l) pour traiter des solutions synthétiques d'eau distillée contenant initialement 100 mg/l de zinc.

Madhava Rao et al, (2008), ont varié la dose du charbon de 100 à 400 mg/l et ils ont trouvé que le rendement s'améliore avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant jusqu'à la dose de 300 mg/l. Le rendement atteint presque 100 % et au-delà de cette dose le rendement reste presque stable.

Le même résultat a été trouvé par Depci et al (2012) qui ont testé l'effet de la dose du charbon (VAAC) sur l'élimination du Pb (II) et du Zn (II). Une quantité de 0,01 à 0,2 g de VAAC a été ajoutée aux éprouvettes contenant 25 ml (40 mg/l) de solution. Les résultats obtenus ont montré des rendements de 91,5 % et 78 % pour le Pb (II) et Zn (II) respectivement avec 0,1 g de VAAC. Au-delà de ce poids les rendements restent presque constants. Les différences entre l'efficacité de déplacement des ions métalliques qui sont obtenus peuvent être attribuées au nombre plus grand de sites disponibles d'adsorption.

En solutions synthétiques d'eau distillée, la figure 21 montre que le pH à l'équilibre accuse des valeurs croissantes au fur et à mesure de l'augmentation de la dose de chacun des adsorbants testés.

Le tableau 30 représente la marge de variation du pH pendant les 6 heures d'agitation en eau de Guedila et en eau de forage. On a remarqué une augmentation du pH quand la dose d'adsorbant croit et même avec l'augmentation du temps d'agitation la plupart des valeurs de pH montrent que les pH sont basiques.

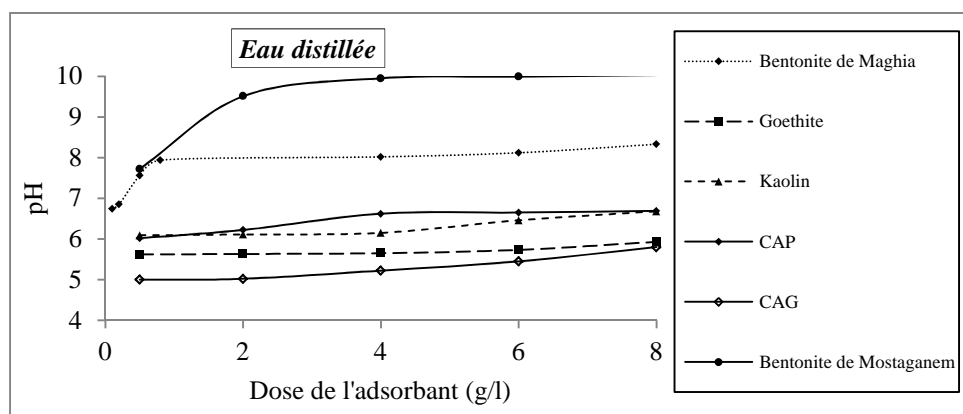


Figure 21 : Evolution du pH en fonction de la dose des adsorbants au temps d'équilibre en eau distillée.

L'augmentation du pH avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant a probablement contribué à l'amélioration des rendements obtenu car le pH a un effet sur le phénomène de l'élimination du zinc par adsorption (Cf. II.2.4). Compte tenu des pH atteints pour des doses

de bentonites croissantes un phénomène de précipitation du zinc sous forme d'hydroxyde peut aussi se produire (Abollino et al, 2003) en plus du phénomène d'adsorption.

Tableau 30: Evolution du pH en fonction de la dose des adsorbants pendant les 6 heures d'agitation dans les milieux minéralisés.

	Eau de Guedila						Eau de forage
	Bentonite de Mostaghanem	Bentonite de Maghnia	kaolin	Goethite	CAP	CAG	Bentonite de Mostaghanem
6g/l	de 8,40 à 8,61	de 7,91 à 8,30	de 7,24 à 8,27	de 7,56 à 8,27	de 7,49 à 8,32	de 7,11 à 8,08	de 7,92 à 8,31
4g/l	de 7,99 à 8,31	de 7,7 à 8,24	de 7,30 à 8,32	de 7,64 à 8,35	de 7,60 à 8,39	de 7,46 à 8,28	de 8,72 à 8,57
2g/l	de 7,93 à 8,29	de 7,59 à 8,21	de 7,35 à 8,31	de 7,66 à 8,35	de 7,57 à 8,42	de 7,48 à 8,39	de 8,55 à 8,60
1g/l	de 8,13 à 8,29	de 8,05 à 8,22	de 7,96 à 8,54	de 7,96 à 8,33	de 8,01 à 8,53	de 7,88 à 8,47	de 8,00 à 8,35

II.2.3 Effet de la teneur initiale en zinc

Nous avons fixé la dose de l'adsorbant à 1g/l et fait varier la concentration en zinc de 2 à 20 mg/l en eau distillée et de 1 à 20 mg/l en eaux minéralisées. Les solutions ont été agitées pendant le temps d'équilibre correspondant à chaque adsorbant en eau distillée et pendant 6 heures en eaux minéralisées.

Selon les résultats présentés sur la figure 22, nous pouvons constater que les courbes représentent la même allure. L'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc en eau distillée. Selon les résultats présentés dans les figures 23 et 24 nous pouvons constater, comme dans le cas de l'eau distillée, une diminution de l'efficacité du traitement avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc. Pour une même teneur initiale en zinc en eaux minéralisées, les rendements d'adsorption du zinc augmentent avec l'augmentation du temps d'agitation.

La diminution de l'efficacité de chaque adsorbant avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc pourrait être due à la saturation des sites d'adsorption à la surface de chaque adsorbant. Ce qui permet de supposer la saturation des sites actifs de l'adsorbant avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc

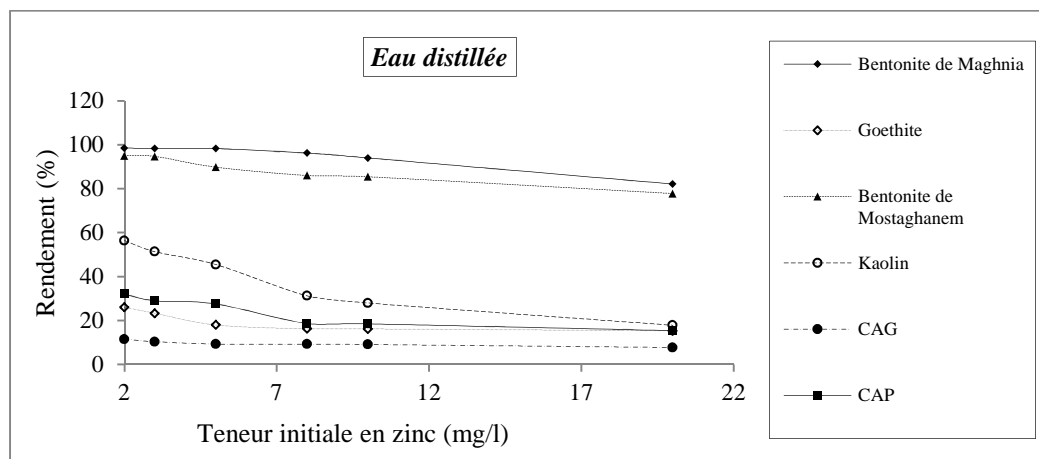


Figure 22: Variation du rendement d'adsorption de chaque adsorbant en fonction de la teneur initiale en zinc (dose de l'adsorbant 1g/l ; temps d'agitation : Temps d'équilibre).

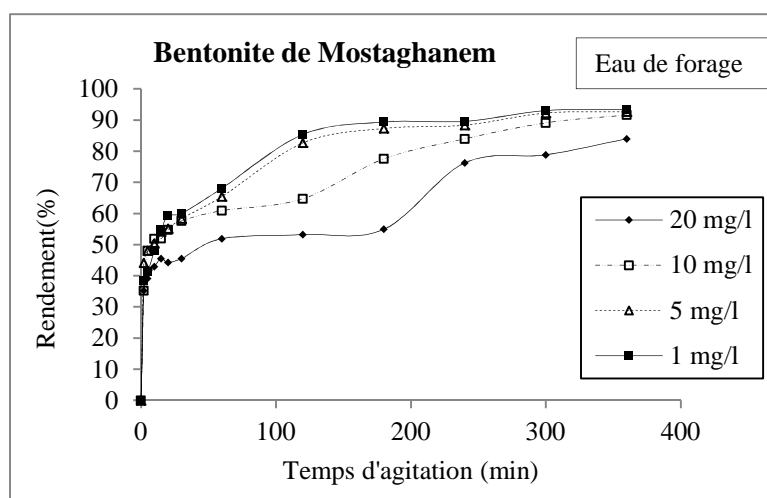


Figure23: Variation du rendement d'élimination en fonction de la teneur initiale en zinc en présence de la bentonite de Mostaghanem en eau de forage (dose de l'adsorbant 1g/l. Temps d'agitation : 6 heures).

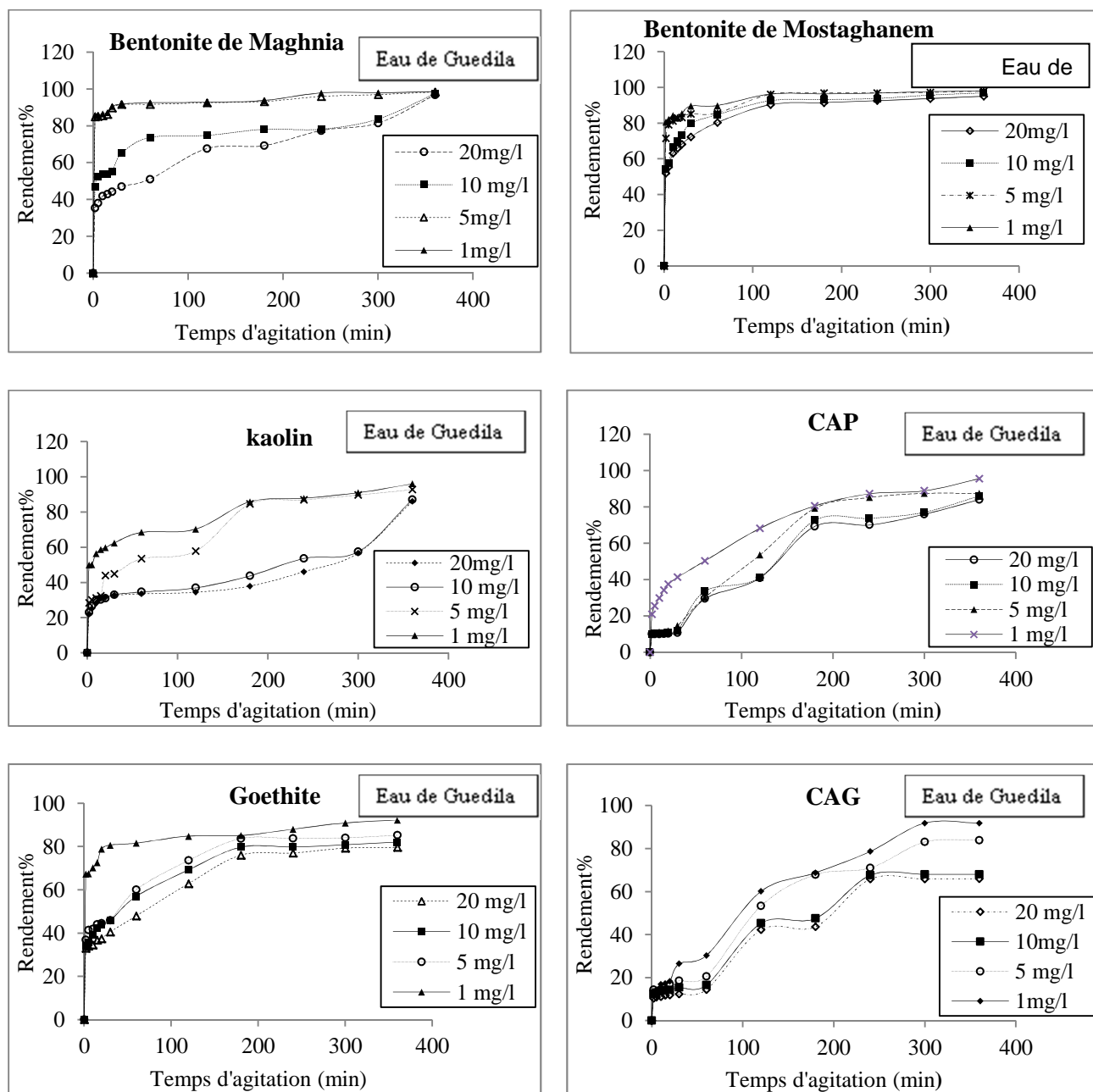


Figure24: Variation du rendement d’adsorption de chaque adsorbant en fonction de la teneur initiale en zinc en eau de Guedila (dose de l’adsorbant 1g/l. Temps d’agitation = 6heures).

De même, Zhang et al (2011) ont constaté une diminution de l’efficacité du traitement, en faisant varier la teneur initiale en Zn(II) entre 30 et 250 mg/l et en fixant la dose de la bentonite à 1 g/l.

Les résultats de Shahwan et al (2005) ont confirmé que l'efficacité de la kaolinite dans l'élimination du zinc est distinguée aux faibles concentrations initiales (1, 100 et 500 mg/l) en ce métal. Cette efficacité diminue progressivement pour les teneurs initiales en zinc allant de 1 mg/l à 10000 mg/l.

Pour étudier l'effet de teneur initiale en métal dans la solution aqueuse, Ibrahim et al (2010) ont varié la concentration métallique de 100 à 400 mg/l en maintenant une dose constante (0,8 g/l) de la zéolite préparée à partir du kaolin. Le pourcentage d'adsorption pour Cd, Cu, Pb, Ni et Zn diminue avec l'augmentation de la concentration de l'élément dans des solutions aqueuses.

Selon Madhava Rao et al (2008), les rendements diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en zinc (10 à 200 mg/l) à pH égal à 6 et en présence de 300 mg/l de charbon actif.

Depci et al (2012) ont testé le charbon actif (VAAC) préparé avec les déchets agricoles locaux comme la pulpe de la pomme pour éliminer le plomb et le zinc. Ils ont étudié l'effet de la teneur initiale du métal (25, 30, 35,40 mg/l) en présence de 4 g/l de l'adsorbant une dose fixe d'adsorbant égale à 4g/l. Ils ont trouvé que la capacité d'adsorption des deux métaux augmente quand leur concentration initiale croit.

Le même résultat a été trouvé par Ramos et al en 2002 qui ont étudié l'élimination du zinc sur trois types de charbons (charbon de Mexique, charbon modifié avec HSL, charbon modifié avec F-300etF-400), ils ont fait varier la teneur initiale en zinc de 0 à 60 mg/l en présence d'une dose fixe de 1g/l des trois types de charbon à pH égal à 7. Les résultats ont montré qu'il y a une augmentation de la capacité d'adsorption de 0-20, 0-5, 0-7mg/g pour le charbon de Mexique, charbon avec HSL, charbon avec F-300 et F-400 respectivement.

En testant la goethite comme adsorbant pour l'élimination du zinc, Balistriero et Murray (1982) ont remarqué qu'en traitant des solutions synthétiques dont les teneurs initiales en zinc variant de 0,037 mg/l à 1,9 mg/l, les rendements diminuent avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc quel que soit le pH de traitement (5 à 8). Ce résultat a été obtenu en utilisant 28,5 mg/l de goethite. Le même résultat a été trouvé par Theis et West (1986), pour des solutions de 0,45 mg Zn /l à 4,33 mg Zn/l et pour une dose de 0,6 g/l de goethite.

Lors des essais que nous avons réalisés dans les trois milieux de dilutions, nous avons constaté une légère diminution du pH par rapport au pH initial avec l'augmentation de la teneur initiale du zinc pour les adsorbants testés (Figure 25 et Tableau 31). Cette diminution

du pH produit une diminution du nombre de sites à charges négatives ce qui minimise l'adsorption de plus d'ions Zn^{2+} .

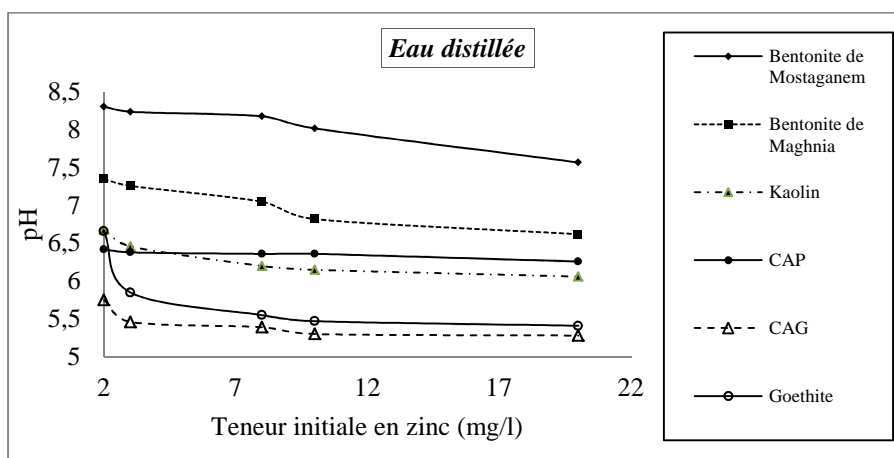


Figure 25 : Evolution du pH final, au temps d'équilibre, de traitement pour des concentrations initiales variables en zinc en eau distillé (dose de l'adsorbant 1g/l)

Tableau 31 : Evolution du pH en fonction de la teneur initiale en zinc pendant 6 heures d'agitation.

	Guedila						Eau de forage
	Bentonite de Mostaghanem	Bentonite de Maghnia	kaolin	Goethite	CAP	CAG	Bentonite de Mostaghanem
20mg/l	de7,60 à8,16	de7,35 à8,11	de7,29 à7,82	de7,53 à8,18	de7,44 à8,28	de7,40 à8,21	de8,00 à8,27
10mg/l	de7,80 à8,26	de7,62 à8,28	de7,38 à7,90	de7,67 à8,19	de7,54 à8,30	de7,52 à8,25	de8,17 à8,35
5mg/l	de7,93 à8,29	de7,59 à8,21	de7,35 à8,31	de7,66 à8,35	de7,57 à8,42	de7,48 à8,39	de8,55 à8,60
1mg/l	de7,69 à7,96	de7,86 à8,23	de7,52 à8,22	de7,79 à8,29	De7,70 à8,36	de7,61 à8,27	de8,47 à8,55

Grâce à un ajustement par la méthode des moindres carrés, nous avons obtenus pour les lois de Freundlich et de Langmuir (figure 26, 27 et 28) et pour chaque adsorbant testé des droites avec des coefficients de corrélation très satisfaisants (tableau 32 et 33).

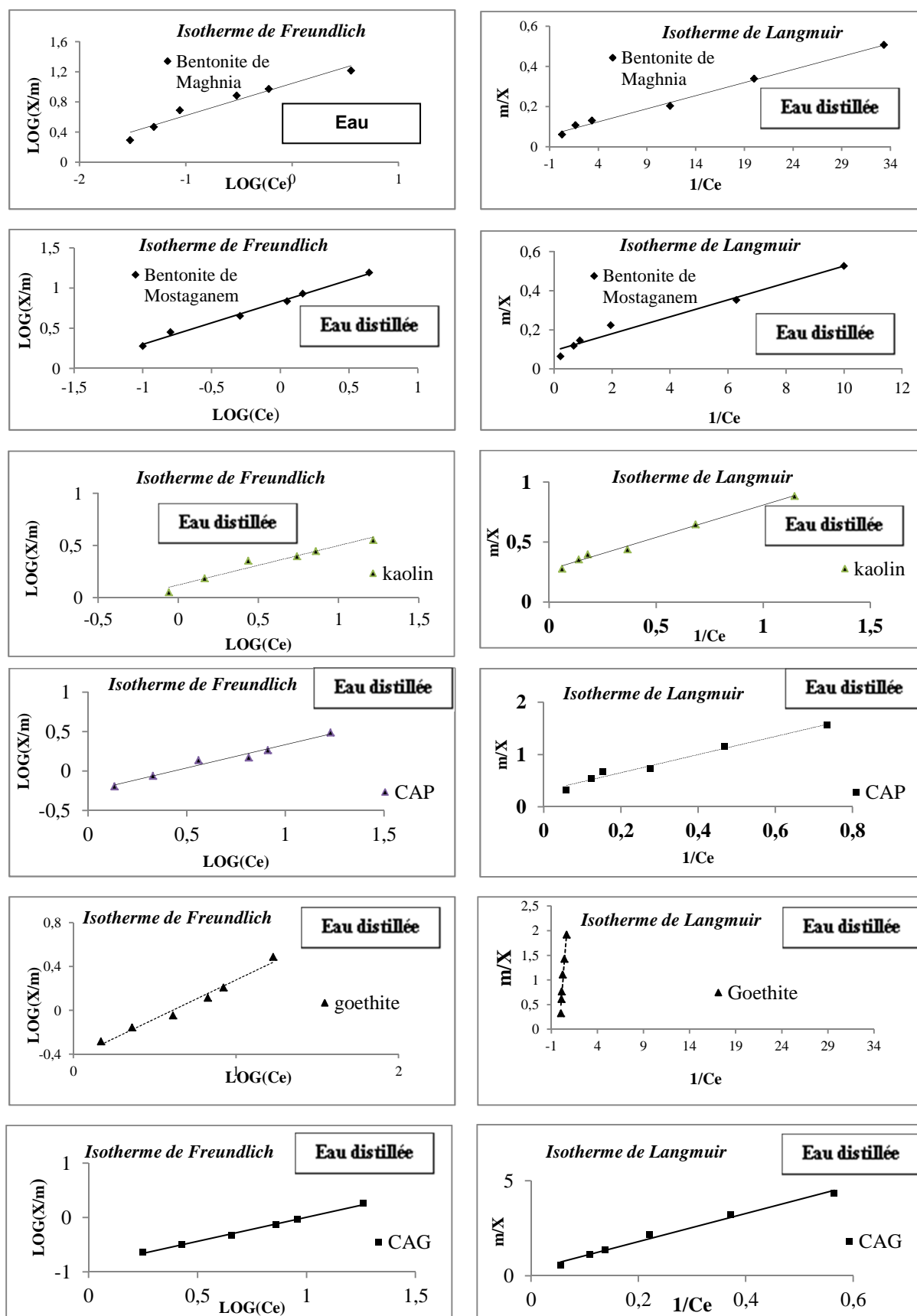


Figure 26: Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour chaque adsorbant en eau distillée (Dose de l'adsorbant (1 g/l), concentration du zinc (de 2 à 20 mg/l)).

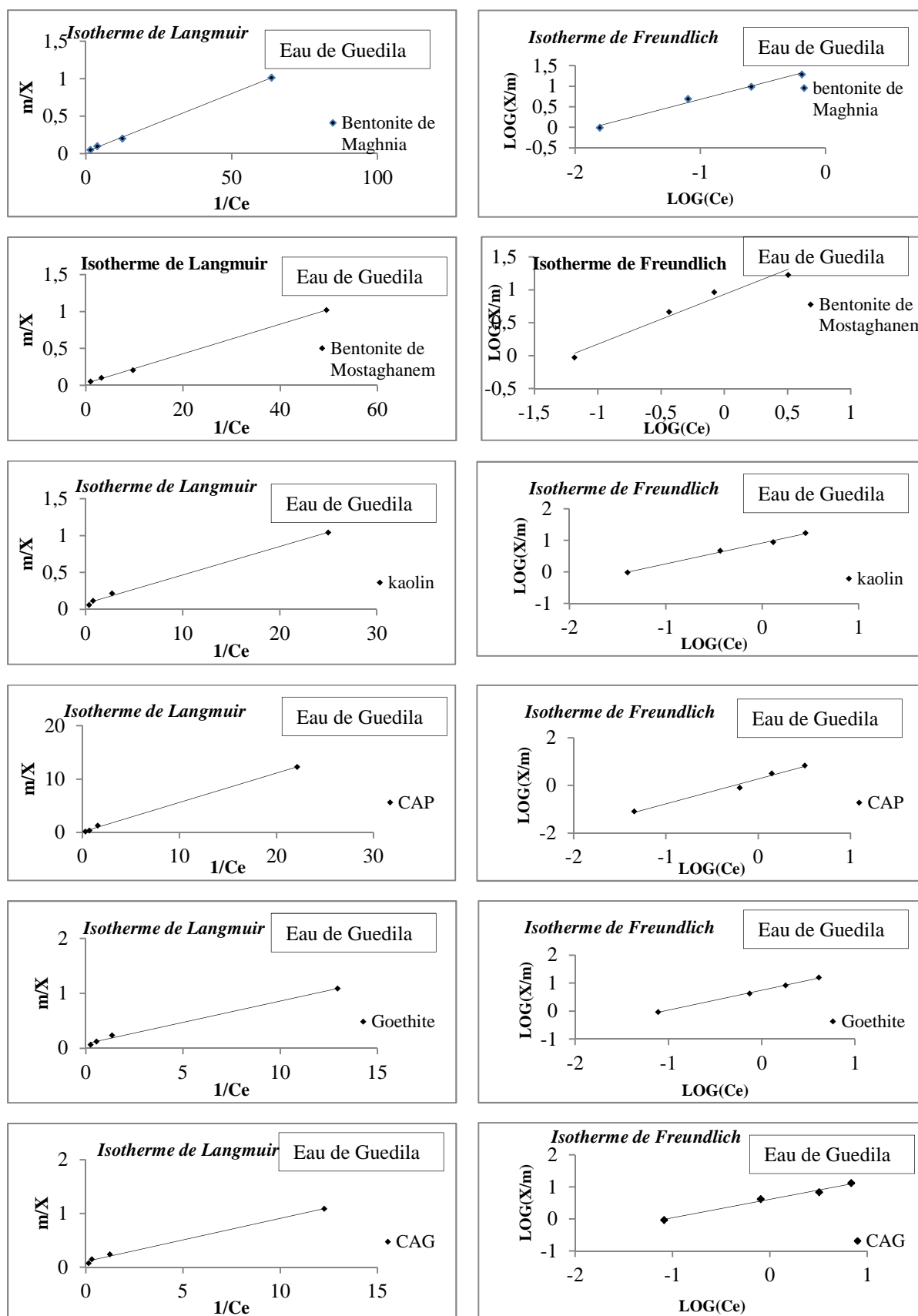


Figure 27 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour chaque adsorbant en eau minérale Guedila (Dose de l'adsorbant (1 g/l), concentration du zinc (de 1 à 20 mg/l)).

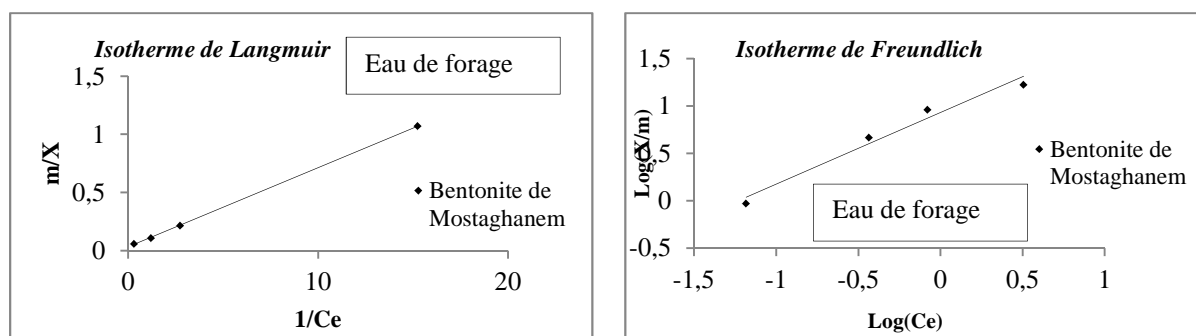


Figure 28 : Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour la bentonite de Mostaghanem en eau de forage (Dose de l'adsorbant (1 g/l), concentration du zinc (de 1 à 20 mg/l)).

Les tableaux 32 et 33 représentent les différents paramètres de calcul des deux isothermes (Langmuir et Freundlich) en eau distillée et en eaux minéralisées.

Tableau 32 : Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich en eau distillée.

Adsorbant	Langmuir			Freundlich		
	qm(mg/g)	b(l/mg)	Corrélation (R ²)	n	k	Corrélation (R ²)
Bentonite de Maghnia	13,89	5,54	0,895	2,35	11,07	0,949
Bentonite de Mostaghanem	10,75	2,16	0,974	1,87	6,81	0,99
kaolin	3,70	0,50	0,989	2,65	1,32	0,950
CAP	3,29	0,17	0,978	1,69	0,55	0,973
Goethite	2,91	0,14	0,961	1,41	0,37	0,980
CAG	2,82	0,05	0,991	1,20	0,14	0,997

Tableau 33: Paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich en eaux minéralisées.

Adsorbant	Langmuir			Freundlich		
	qm(mg/g)	b(l/mg)	Corrélation (R ²)	n	k	Corrélation (R ²)
Bentonite de Maghnia (eau de Guedila)	37,17	1,73	0,9991	1,26	29,49	0,9869
Bentonite de Mostaghanem (eau de Guedila)	35,46	1,41	0,9992	1,32	21,87	0,9799
Bentonite de Mostaghanem (eau de forage)	31,25	0,47	0,9999	1,32	8,53	0,9719
Kaolin (eau de Guedila)	12,67	2,04	0,9965	1,51	8,24	0,9949
CAP (eau de Guedila)	12,19	0,14	0,9988	0,95	1,87	0,9841
Goethite (eau de Guedila)	12,06	1,06	0,9945	1,4	5,55	0,9984
CAG (eau de Guedila)	9,32	1,33	0,9954	1,72	4,09	0,9857

Des différences de comportement entre chaque adsorbant est apparente à travers la capacité maximale d'adsorption q_m relative à chaque milieu de dilution. La meilleure capacité d'adsorption en eau distillée est obtenue sur la bentonite de Maghnia qui est 13,89 mg/g alors qu'elle est respectivement de l'ordre de 10,75, 3,70, 3,29, 2,91, 2,82 mg/g pour la bentonite de Mostaghanem, le kaolin, le CAP, la goethite et le CAG.

La meilleure capacité d'adsorption en eau minérale de Guedila est obtenue sur la bentonite de Maghnia et est 37,17 mg/g alors qu'elle est respectivement de l'ordre de 35,46, 12,67, 12,19, 12,06 et 9,32 mg/g pour la bentonite de Mostaghanem, le kaolin, le CAP, la goethite et le CAG.

II.2.4 Effet du pH

Les essais d'adsorption du zinc ont été réalisés en présence d'une dose de l'adsorbant égale à 1g/l. Le pH a été ajusté successivement à 4, 6, 7 et 9 et est maintenu constant durant 20 minutes et durant 30 minutes, 1 heure, 3heures d'agitation pour la bentonite, la goethite, le kaolin et pour les charbons actifs respectivement en eau distillée. Dans les milieux minéralisés, on a utilisé deux adsorbants qui ont donné le meilleur et le faible rendement, donc on a choisi une argile (la bentonite de Mostaghanem) et le charbon actif en grains (CAG). Le pH a été ajusté successivement à 4, 7, 9 et est maintenu constant durant les 6 heures d'agitation, en utilisant les solutions de NaOH et HCl à 0,1N. Les résultats des essais (figure 29) montrent une augmentation systématique du taux d'adsorption quand le pH augmente. Pour la bentonite de Mostaghanem les meilleurs rendements sont obtenus en milieux basiques dont le meilleur rendement est obtenu à pH égal à 9, avec un taux d'élimination égal à 89,80%. Pour la bentonite de Maghnia les meilleurs rendements sont obtenus à pH 9, avec un taux d'élimination égal à 98,44 %. Même pour la goethite, le CAP, le kaolin et le CAG on remarque que les meilleurs rendements sont obtenus à pH 9, le taux d'élimination atteint 92,26, 85,15, 81,4 et 64,17% respectivement.

Les résultats des essais en eaux minéralisées montrent une augmentation systématique du taux d'adsorption avec l'augmentation du pH et du temps d'agitation (figure 30 et 31).

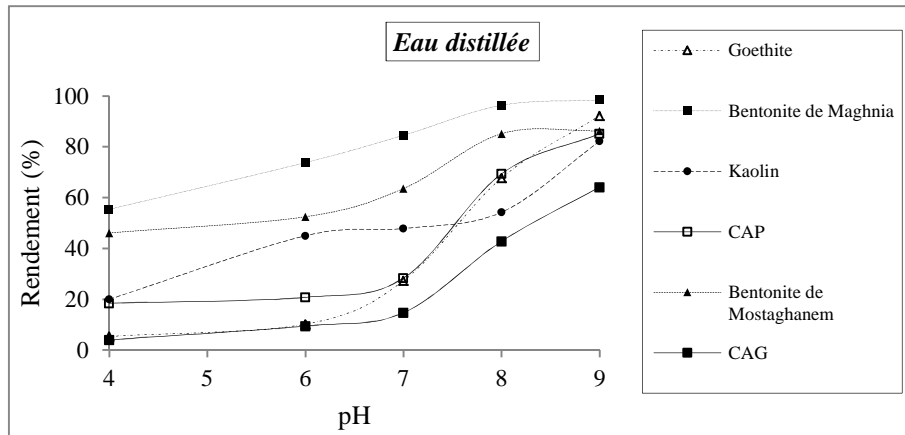


Figure 29 : Effet du pH sur les rendements d'élimination du zinc par adsorption sur chaque adsorbant en eau distillée (Dose de l'adsorbant = 1 g/l, $[Zn^{2+}]_0 = 5$ mg/l).

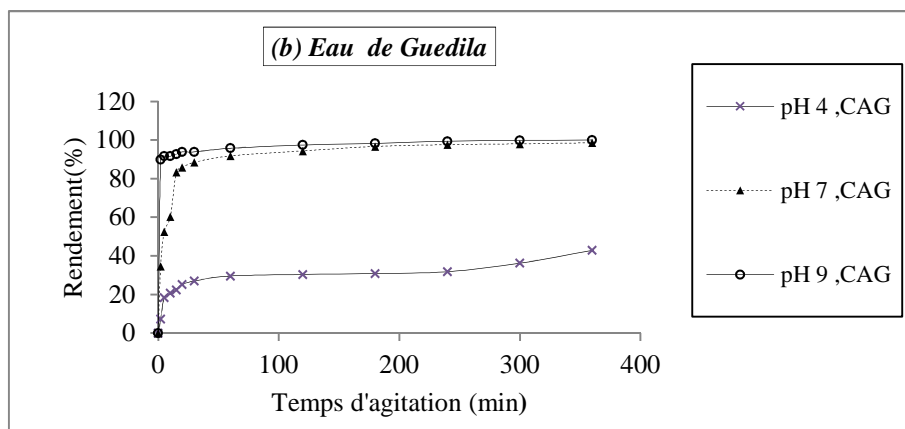
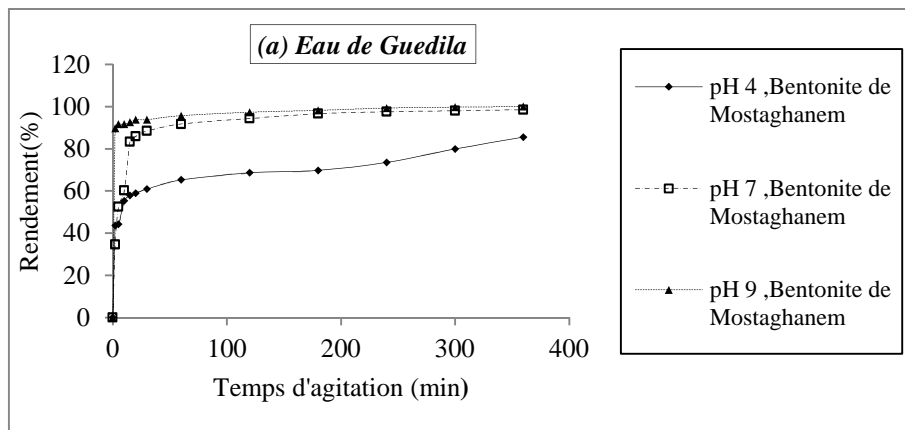


Figure 30 : Effet du pH sur les rendements d'élimination du zinc par adsorption sur la bentonite de Mostaghanem (a) et sur le CAG (b) en eau de Guedila (Dose de l'adsorbant = 1 g/l, $[Zn^{2+}]_0 = 5$ mg/l).

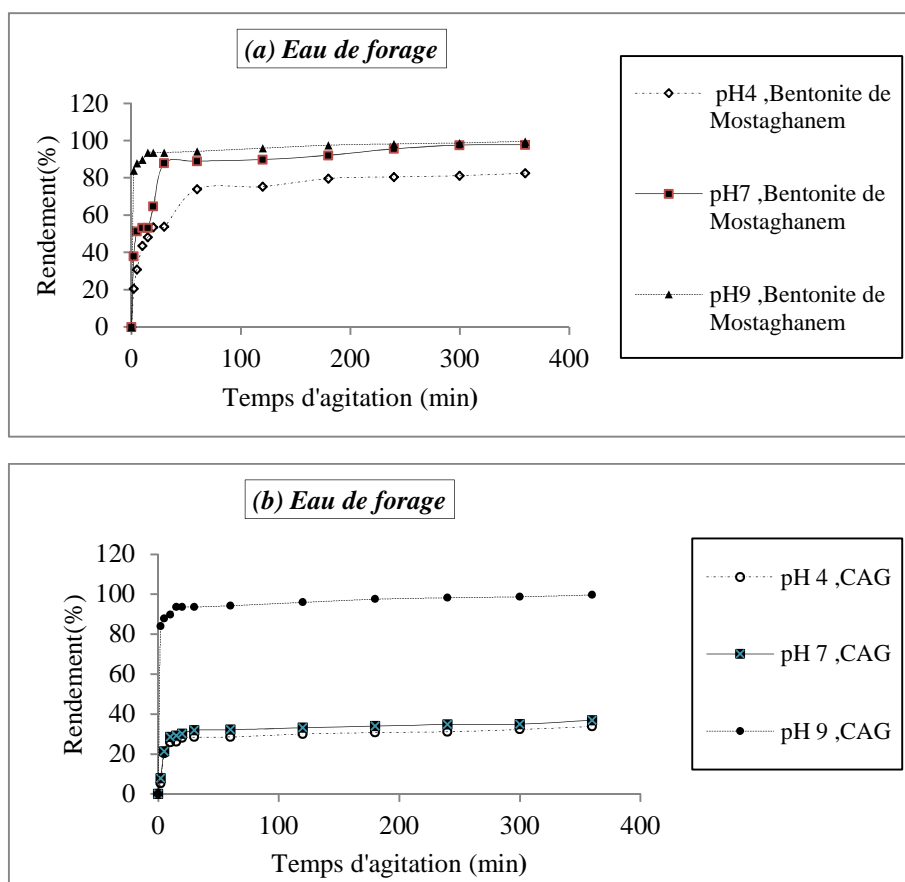


Figure 31 : Effet du pH sur les rendements d'élimination du zinc par adsorption sur la bentonite de Mostaghanem **(a)** et sur le CAG **(b)** en eau de forage. (Dose de l'adsorbant = 1 g/l, $[Zn^{2+}]_0 = 5$ mg/l).

En eau distillée, l'efficacité des adsorbants dans la gamme du pH 4 à pH 7 varie dans l'ordre suivant : R (%) bentonite de Magnhia > R (%) bentonite de Mostaghanem > R (%) kaolin > R (%) CAP > R (%) Goethite > R (%) CAG.

On remarque une augmentation assez rapide du rendement d'élimination du zinc dans la gamme du pH 7 à pH 9 surtout dans le cas de l'utilisation de la goethite et du charbon actif en poudre.

La figure 32 présente une comparaison entre les rendements d'élimination du zinc en eau distillée et en eaux minéralisées (Guedila et forage) à différentes valeurs de pH. On a pu constater que ;

-Les meilleurs rendements sont obtenus en milieux basiques (à pH 9).

-L'efficacité du traitement pour les deux adsorbants (bentonite de Mostaghanem et CAG) suit l'ordre : eau de Guedila > eau de forage > eau distillée.

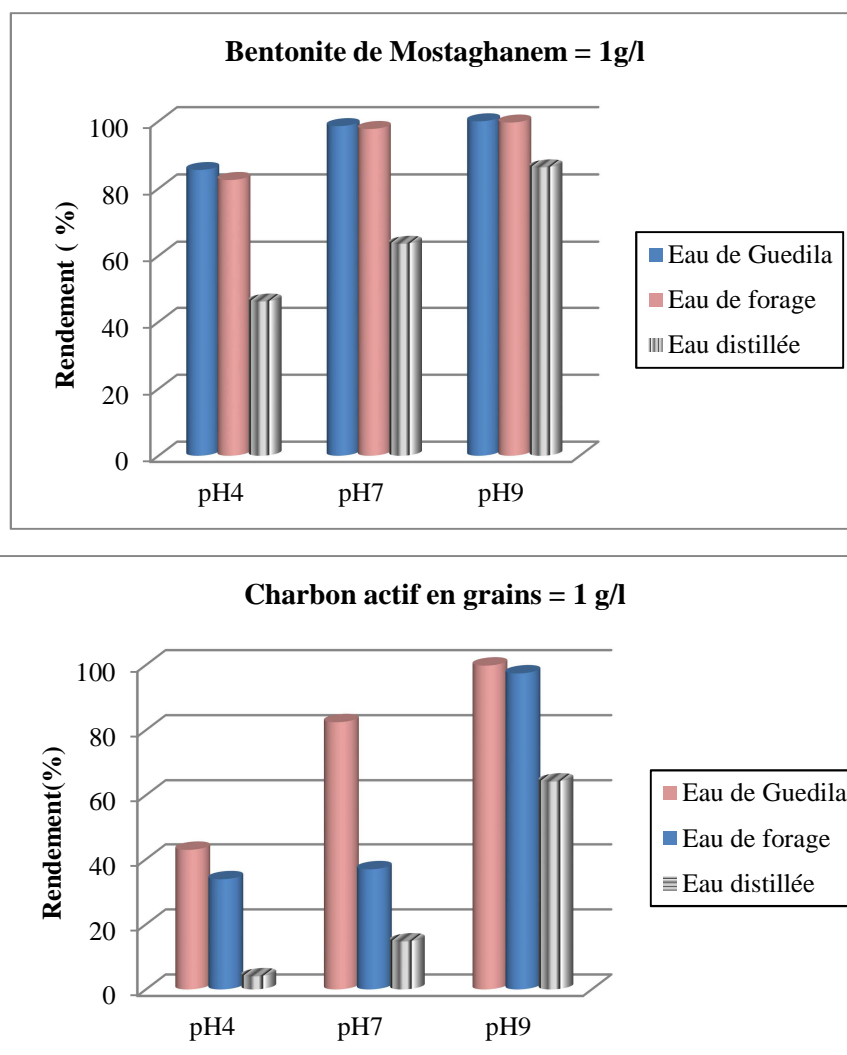


Figure 32 : Comparaison entre les rendements optima d'adsorption du zinc sur la bentonite de Mostaghanem et sur le CAG en eau distillée, eau de Guedila et en eau de forage à différentes valeurs de pH et après 6 heures d'agitation ($[Zn^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$).

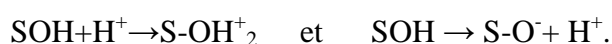
Sen et Gomez (2011), Mohammed-Azizi et al,(2013) ont confirmé que l'augmentation du pH favorise l'augmentation du rendement d'élimination du zinc sur la bentonite naturelle.

Selon Abollino et al (2003), Achour et Youcef (2003) et Youcef et Achour (2006), l'adsorption des ions métalliques sur une bentonite sodique diminue avec la diminution du pH. A faible pH, les ions hydrogènes entrent en compétition avec les métaux lourds pour les sites superficiels. En plus les groupements Si-O^- et Al-O^- sont moins déprotonnés et forment difficilement des complexes avec les ions bivalents et trivalents.

Zhang et al. (2011) ont montré que l'élimination du Zinc par utilisation de la bentonite comme adsorbant est fortement dépendante du pH. Le pourcentage d'élimination augmente

avec l'augmentation du pH de 1 à 7. Les faibles rendements à $\text{pH} < 2$ peuvent être dus à l'augmentation de la compétition pour les sites d'adsorption entre H^+ et Zn^{2+} . En augmentant le pH, le nombre de sites à charges négatives augmente ce qui facilite l'adsorption de plus d'ions Zn^{2+} . A $\text{pH} > 7$, la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ joue le rôle principal dans l'élimination du Zn^{2+} .

Chantawong et al (2003) ont étudié l'adsorption du cadmium (II), chrome (III), cuivre (II), nickel (II), fer (II) et du zinc (II) sur le kaolin (kaolinite) et ballclay (illite) de la Thaïlande, ils ont trouvé que l'augmentation du pH provoque une augmentation du rendement d'adsorption dans les conditions opératoires suivantes (50 ml de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans 100 ml d'une solution synthétique avec 1g de chaque adsorbant, l'agitation a été faite à l'aide d'une centrifugeuse pendant 10 minutes avec une vitesse de 3500 tpm). Si le pH est élevé, les surfaces avec des charges négatives nettes attirent les cations dans la solution, Le changement des ions de H^+ et OH^- dans la solution causera la formation des groupes fonctionnels superficiels sur les minéraux d'argile à protoner et déprotoner par l'adsorption des ions de H^+ ou OH^- , respectivement, comme il est indiqué dans des Équations ci-dessous (Spark, 1995) :



D'après Reddy et Perkins (1974), la fixation du zinc par les argiles est en relation directe avec le pH et la quantité du zinc présent. La kaolinite fixe peu de zinc par rapport à la bentonite et à l'illite. Le zinc est fixé par précipitation, par emprisonnement physique entre les feuillets, suivi d'une forte adsorption sur les sites d'échange. La fixation du zinc diminue la capacité d'échange des cations de l'argile, le zinc est fortement retenu.

Les résultats expérimentaux de Arias et Sen (2009) et de Mishara et Patel (2009) confirment que le rendement d'élimination du zinc sur le kaolin augmente avec l'augmentation du pH.

Madhava Rao et al (2008) ont testé l'effet du pH sur l'élimination du zinc par adsorption sur le charbon, ils ont obtenu le meilleur rendement à pH 6. Pour une concentration initiale de zinc de 50 mg/l et une dose du charbon égale à 300 mg/l et temps d'agitation de 50 minutes.

Dans l'étude de Ramos et al, 2002 qui ont testé l'effet du pH sur le phénomène d'adsorption, ils ont remarqué que le pH de solution a augmenté pendant l'adsorption de Zn (II) sur le charbon F-400 et a diminué pendant l'adsorption sur le Charbon de Mexique. Donc, les ions Zn^{2+} et H^+ étaient adsorbés simultanément sur la surface du charbon F-400 et les deux ions

rivalisaient probablement pour les mêmes sites. Pour le charbon de Mexique, des ions Zn^{+2} étaient adsorbés tandis que les ions H^{+} étaient désorbés de sa surface. On connaît ce dernier phénomène comme l'échange d'ion et il est probable que H^{+} était désorbé d'un site superficiel où Zn^{+2} pourrait alors être adsorbé.

Rodda et al (1993) ont testé l'effet du pH sur l'adsorption du cuivre, plomb et zinc sur la goethite, il ont trouvé que le rendement est proche de 80% pour le cuivre et le plomb à pH 7 et 8 respectivement mais pour le zinc le rendement est 70% à pH 7 et entre 50 et 60% au milieu basique (pH 8 et 9).

Spathariotis et Kallianou (2007) ont constaté une augmentation du rendement d'adsorption du zinc sur la goethite de 15 à plus de 90% avec l'augmentation du pH entre 6 et 7 et pour une dose de goethite de 2,12 g/l. La même constatation a été faite par Kooner (1993), qui a étudié l'effet du pH sur l'adsorption du (5mg/l) du zinc sur la goethite en eau distillée, il a obtenu une augmentation du rendement jusqu'à 50% dans la gamme du pH qui varie de 1 à 7.

II.3 Conclusion

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés ont été consacrés à l'élimination du zinc en solutions synthétiques d'eau distillée, en eau de Guedila et en eau de forage (jardin London, Biskra) sur la bentonite de Maghnia, bentonite de Mostaghanem, le kaolin, le CAP, le CAG et sur la goethite.

Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité d'élimination du zinc varie selon l'adsorbant utilisé vu la variation des mécanismes mis en jeu.

L'étude des différents paramètres réactionnels a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- L'élimination du zinc en eau distillée par utilisation des deux bentonites et la goethite est assez courte car la cinétique d'adsorption atteint son équilibre pendant 20 min et 30 minutes d'agitation respectivement. Par contre, ce temps devient plus long pour les autres adsorbants, 1 heure pour le kaolin et 3 heures pour le CAG et le CAP. Pour la cinétique d'adsorption du zinc en eaux minérales, les résultats expérimentaux trouvés confirment que le temps d'équilibre n'est pas atteint pour les deux milieux minéralisés pendant les 6 heures d'agitation.
- Quel que soit l'adsorbant testé, les rendements d'élimination du zinc augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant dans la gamme 0,012 à 8 g/l en eau distillée et de 1 à 6 g/l en eaux minéralisées.

- Dans l'intervalle de concentration initiale de zinc allant de 2 à 20 mg/l en eau distillée et de 1 à 20 mg/l en eaux minéralisées et pour une dose constante de l'adsorbant (1 g/l) l'efficacité du traitement subit une nette diminution. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.
- Le pH de traitement influe considérablement sur les rendements d'élimination du zinc. Les meilleurs rendements sont obtenus en milieux basiques.

Par ailleurs, selon les résultats de cette étude, quel que soit le paramètre réactionnel et les adsorbants testés l'efficacité de l'élimination du zinc en eau distillée varie selon l'ordre suivant:

R(%) bentonite de Maghnia > R (%) bentonite de Mostaghanem > R (%) kaolin > R (%) CAP > R (%) goethite > R (%) CAG.

L'efficacité du traitement en eau de Guedila suit l'ordre suivant :

R(%) bentonite de Maghnia > R (%) bentonite de Mostaghanem > R (%) kaolin > R (%) CAP > R (%) goethite > R (%) CAG.

L'efficacité du traitement selon la cinétique d'adsorption en eau de forage varie selon l'adsorbant utilisé et les rendements obtenus suivent l'ordre:

R (%) bentonite de Mostaghanem > R (%) kaolin > R (%) bentonite de Maghnia > R (%) CAP > R (%) goethite > R (%) CAG.

Chapitre 3 :
*Résultats des essais de coagulation-
floculation*

III.1 Introduction

L'objectif de cette phase de notre étude est de tester l'élimination du zinc par coagulation-floculation en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eau minéralisée. Les matériaux choisis comme adjuvants dans le deuxième procédé sont les mêmes qui ont été déjà choisis comme adsorbant dans le premier procédé (la bentonite de Maghnia, la bentonite de Mostaghanem, le kaolin, le charbon actif en poudre (CAP), la goethite et le charbon actif en grains (CAG)). Différents paramètres réactionnels ont été testés tels que l'effet de la dose du coagulant, la teneur initiale en zinc, le pH du traitement, l'effet de la présence d'un adjuvant de coagulation et l'effet de la minéralisation. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles en eau distillée et en eau minérale et d'une comparaison entre l'efficacité de l'élimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation.

III.2 Résultats et discussion

III.2.1 Effet de la dose du coagulant

Après avoir fixé la concentration en zinc à 5mg/l et fait varier la dose de sulfate d'aluminium de 5 à 220 mg/l en eau distillée et de 40 à 500 mg/l en eau de Guedila, les solutions ont été traitées en utilisant un flocculateur de laboratoire.

Selon les résultats présentés dans la figure 33, on remarque que la dose optimale du coagulant en eau distillée est 60 mg/l c'est la dose qui nous a permis d'obtenir une valeur minimale de la concentration résiduelle en zinc et correspond à un rendement maximal de 9,5 %. Cependant, en eau minéralisée (Guedila) la dose optimale du coagulant est plus élevée et est de 150 mg/l et le rendement maximal a atteint 33,07 % (Figure 34).

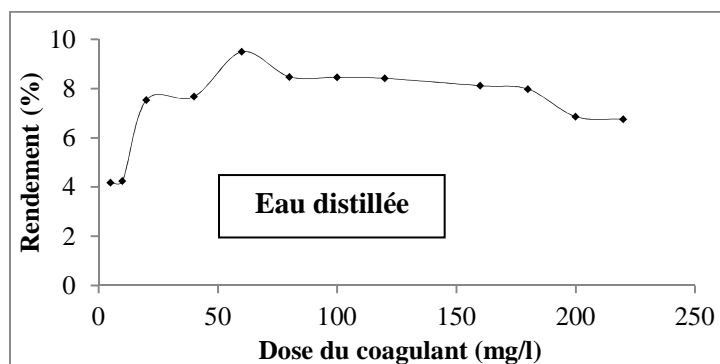


Figure 33 : Evolution du rendement d'élimination du zinc ($[Zn^{2+}]_0 = 5$ mg/l) en fonction de la dose du sulfate d'aluminium en eau distillée.

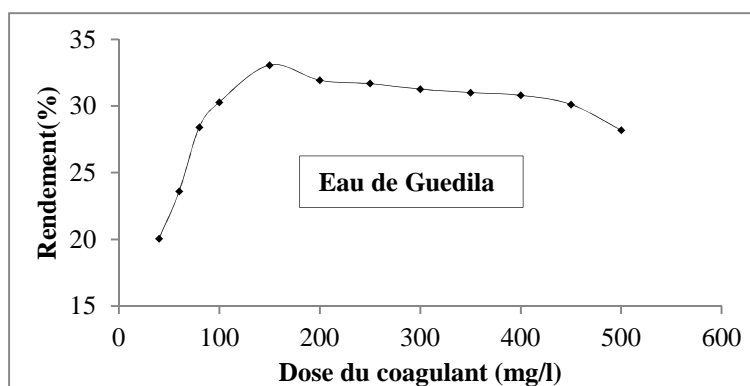
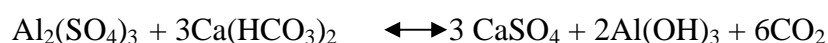


Figure 34 : Evolution du rendement d'élimination du zinc ($[Zn^{2+}]_0 = 5 \text{ mg/l}$) en fonction de la dose du sulfate d'aluminium en eau de Guedila.

Le pH est un paramètre fondamental car il influe sur les réactions d'hydrolyse de sel d'aluminium. A pH entre 4 et 6, l'hydrolyse du sulfate d'aluminium aboutit à la formation de plusieurs composés cationiques $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ et du précipité $Al(OH)_3$ à des concentrations différentes. Cependant, à pH entre 6 et 8, lors de l'hydrolyse du sulfate d'aluminium, il se produit un précipité de l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$) à des concentrations importantes. Cet hydroxyde possède une solubilité minimale dans l'intervalle de pH 5,5 à 7, il se forme d'une part, aux dépens de la dureté temporaire (bicarbonatée) tel que le bicarbonate de calcium qui se trouve transformé en dureté permanente selon la réaction suivante (Beaudry, 1984; Degrémont, 1989):



Par ailleurs, à pH initial voisin de la neutralité chaque Al^{3+} peut réagir avec 3 OH^- provenant de l'eau elle-même formant ainsi une quantité notable de l'hydroxyde d'aluminium sous forme solide ($Al(OH)_3$). Ce qui favoriserait alors un phénomène d'adsorption physique à sa surface (Cousin, 1980). Ceci peut expliquer la différence des rendements obtenus entre les deux milieux de dilution car la teneur des HCO_3^- est notable en eau de Guedila (TAC = 16 °F) par rapport à l'eau distillée.

Notons également que le suivi du pH des solutions traitées a montré une diminution progressive au fur et à mesure de l'accroissement de la dose de coagulant introduit (Figure 35). Ce qui était prévisible du fait de la réaction d'hydrolyse du sulfate d'aluminium. La réaction d'hydrolyse peut se schématiser ainsi :



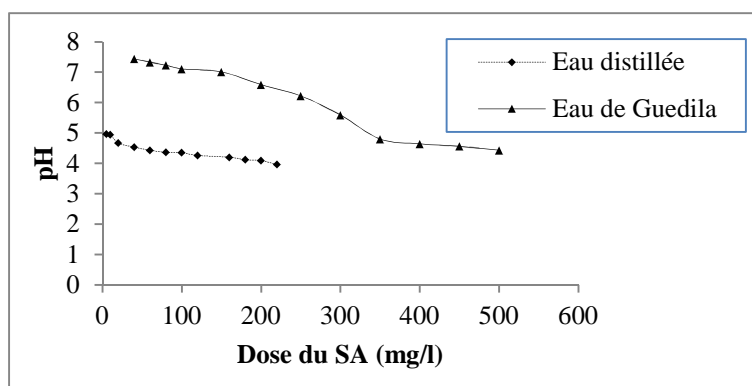


Figure 35: Evolution du pH en fonction de la variation de la dose du coagulant.

Les mécanismes de coagulation-floculation du zinc en eau minéralisée pourraient sensiblement différer de ceux observés en eau distillée. La présence de plusieurs mécanismes compétitifs entre les espèces hydrolysées de l'aluminium et le zinc. Dans les eaux minéralisées fortement tamponnées et dont les pH sont voisins de la neutralité, la formation en quantité notable d'hydroxyde d'aluminium peut avoir lieu. Il favoriserait alors un phénomène d'adsorption physique ou un échange de ligand avec les ions OH^- à la surface de cet hydroxyde.

La minéralisation du milieu a semblé également élargir la gamme optimale de pH, comparativement aux observations en eau distillée. Diverses études ont ainsi montré que le déplacement ou l'élargissement de la zone optimale du pH de coagulation sont principalement liés à l'affinité de l'anion minéral considéré envers les sels d'aluminium. Ces anions minéraux tels que les sulfates, les phosphates ou les chlorures peuvent être considérés comme des ligands concurrents des ions hydroxydes. Cet effet est d'autant plus important que la concentration en sel augmente et peut expliquer les demandes en coagulant plus élevées en milieux minéralisés (Rezeg et Achour, 2009).

El Samrani et al, (2008), ont testé l'efficacité de la coagulation à l'aide de deux coagulants, une solution de chlorure ferrique (CLARFER) et un chlorure poly d'aluminium (WAC HB) pour éliminer Cu, Zn, Pb, Cr présents dans un bassin de rétention Boudonville, Nancy, la France. Ils ont expliqué la diminution de la concentration des métaux lourds par une accumulation sélective de métaux lourds présents dans ce bassin, ce qui provoque une interaction spécifique entre l'espèce de coagulant hydrolysé et des métaux solubles.

Johnson et al (2008), ont testé l'élimination des métaux lourds dans le traitement primaire utilisant la coagulation-floculation. Ils ont conclu que l'utilisation du chlorure ferrique et le polymère anionique est plus efficace que l'utilisation de l'alun pour l'élimination des métaux.

Dans le cas du zinc, la teneur initiale dans les eaux usées utilisées dans ce traitement était 476,84 $\mu\text{g/l}$ et après le traitement avec coagulation le taux d'élimination du zinc atteint 57%.

III.2. 2 Effet du pH de traitement

Les essais de la coagulation-floculation du zinc (5 mg/l) ont été réalisés en présence des doses du coagulant égales à 60 mg/l en eau distillée et à 150 mg/l en eau de Guedila. Le pH a été ajusté successivement à 4, 6, 7, 8, 9 et 10 et a été maintenu constant durant l'essai de coagulation-floculation, en utilisant les solutions de NaOH et HCl (0,1N). Les résultats des essais (figures 36 et 37) montrent une augmentation systématique du taux d'élimination du zinc quand le pH augmente dans les deux milieux de dilution.

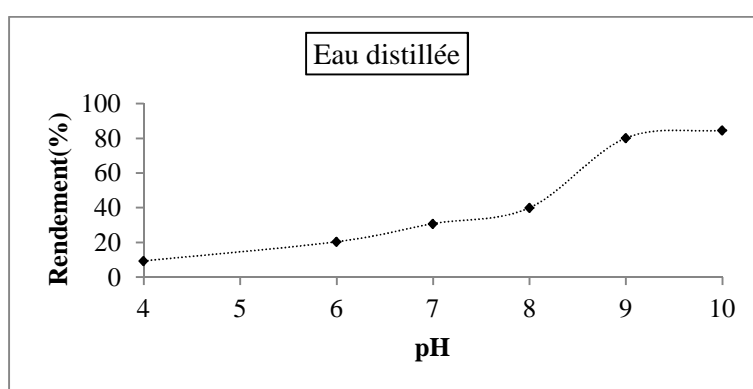


Figure 36 : Effet du pH sur le rendement d'élimination du zinc par coagulation-floculation en eau distillée (dose de SA =60 mg/l, $[\text{Zn}]_0 = 5\text{mg/l}$).

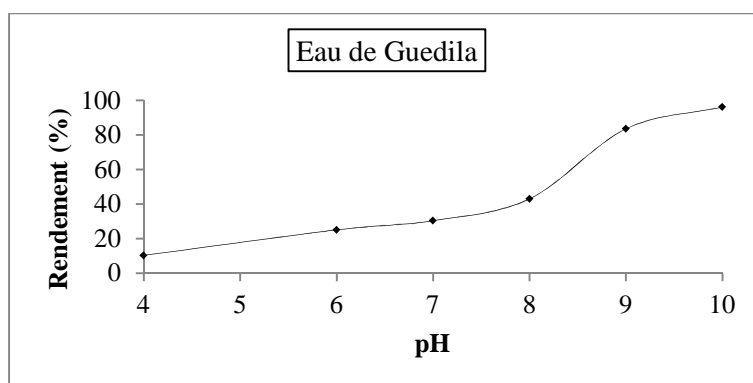


Figure 37 : Effet du pH sur le rendement d'élimination du zinc par coagulation-floculation En eau de Guedila (dose de SA = 150 mg/l, $[\text{Zn}]_0 = 5\text{mg/l}$).

Dans la figure 38 on a représenté une comparaison entre l'efficacité du traitement en eau de Guedila et en eau distillée.

On remarque une augmentation des rendements d'élimination du zinc avec l'augmentation du pH et les rendements en eau de Guedila sont plus élevés par rapport à ceux obtenus en

distillée. Cela confirme le rôle la minéralisation dans l'amélioration des rendements. Et on peut mettre en évidence la présence d'autres mécanismes d'élimination que l'adsorption sur l'hydroxyde d'aluminium ou la complexation avec les formes hydrolysées d'aluminium. On peut prévoir aussi la précipitation du zinc sous forme d'hydroxyde, à pH basique.

L'amélioration de l'efficacité de l'élimination du zinc par coagulation-floculation en milieu basique a été remarqué également par plusieurs chercheurs (Hankins et al ,2006 ; Al-Hemiri et Al-Taey, 2008),

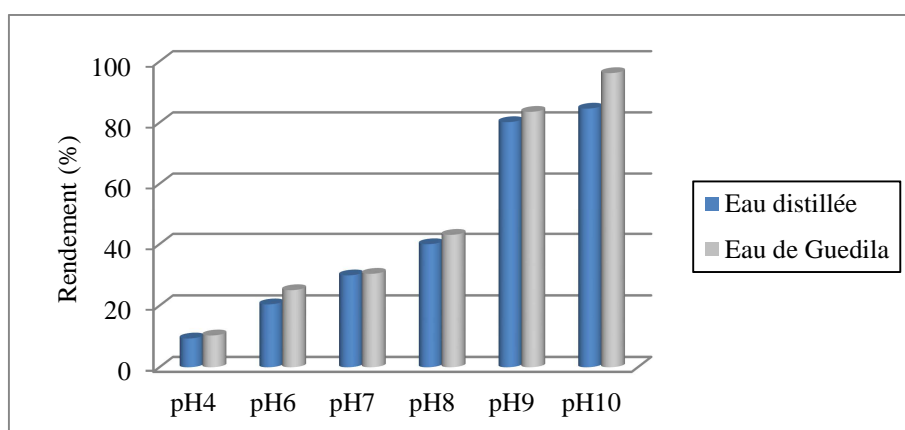


Figure 38 : Comparaison entre les rendements optima d'élimination du zinc (5 mg/l) par coagulation-floculation en eau distillée et eau de Guedila à différentes valeurs de pH

III.2.3 Effet de la teneur initiale en zinc

Pour étudier l'effet de la teneur initiale en zinc sur l'efficacité du traitement, nous avons fixé la dose du coagulant à 60 mg/l en eau distillée et à 150 mg/l en eau de Guedila et fait varier la concentration en zinc de 1 à 40 mg/l.

Selon les résultats présentés sur les figures 39 et 40, nous pouvons constater que les courbes représentent la même allure. L'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc.

Ce résultat a été également obtenu par Jaafarzadeh et al, (2014). Ces chercheurs ont testé l'élimination du zinc par coagulation -floculation avec la chitosane comme coagulant. Les résultats de cette étude ont aussi montré que la concentration initiale du métal avait une relation inverse avec le pourcentage de son élimination.

Bojic et al (2009) ont constaté que le taux d'élimination du Zn^{2+} diminue quand la concentration de cet élément augmente de 20 à 200 mg/l.

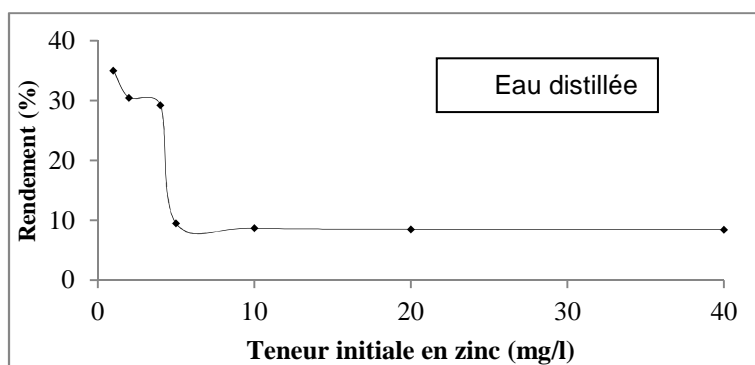


Figure 39: Effet de teneur initiale en zinc sur le rendement d'élimination du zinc par coagulation-floculation en eau distillée (SA=60mg/l).

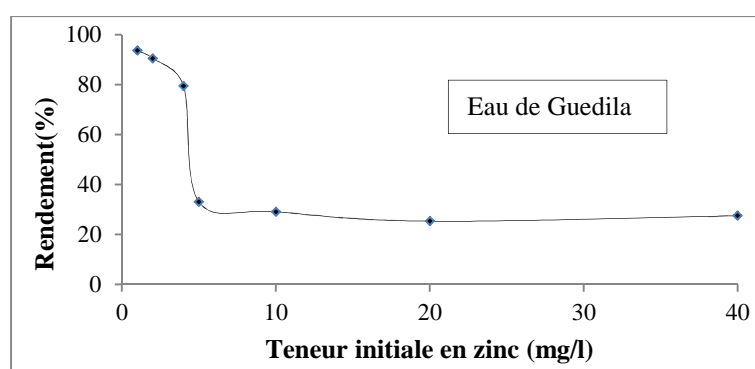


Figure 40 : Effet de teneur initiale en zinc sur le rendement d'élimination du zinc par coagulation - floculation en eau de Guedila (SA=150mg/l).

La diminution du rendement est peut être due au pH du milieu. On a remarqué une légère diminution du pH final au fur et à mesure avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc (figure 41). La diminution du pH influe sur le taux de formation des hydroxydes d'aluminium.

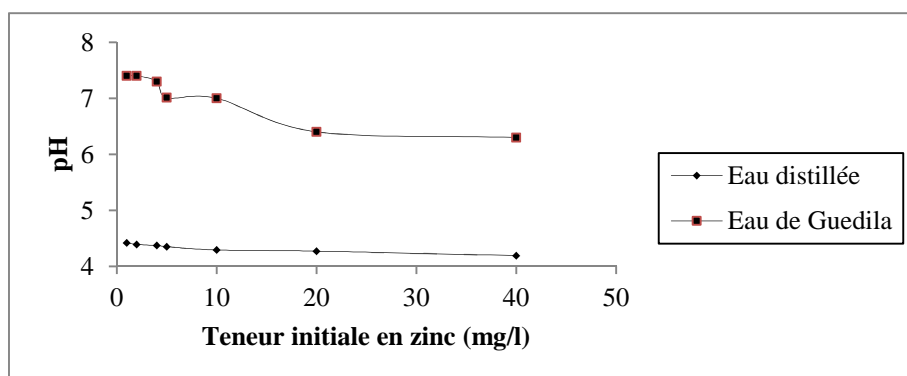


Figure 41 : Evolution du pH final en fonction de la variation de la teneur initiale en zinc

III.2. 4 Effet de la présence d'un adjuvant de coagulation - floculation

Dans le souci d'améliorer le rendement d'élimination du zinc, obtenu par coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, nous avons utilisé des solutions synthétiques d'eau distillée et d'eau de Guedila dopées à 5 mg /l en zinc et nous avons fixé la dose du sulfate d'aluminium à 60 mg/l en eau distillée et à 150 mg/l en eau Guedila. On a fait varier la dose des adjuvants, qui ont été déjà choisis pour l'essai d'adsorption, de 1 à 12 mg/l en eau distillée et de 4 à 200 mg/l en eau minérale. Chaque adjuvant a été ajouté pendant l'étape d'agitation rapide après l'ajout du coagulant.

D'après les résultats montrés sur les figures 42 et 43 ; Nous pouvons constater que l'introduction de chaque adjuvant semble améliorer les rendements d'élimination du zinc dans les deux milieux de dilution.

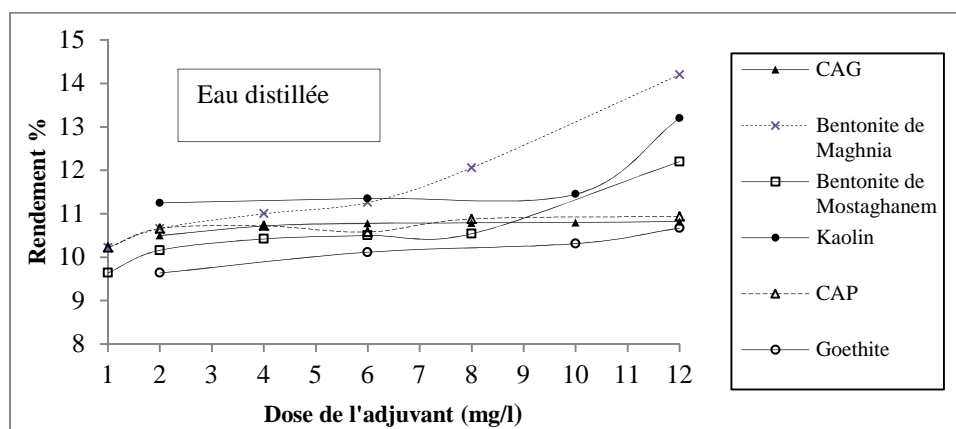


Figure 42 : Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation sur le rendement d'élimination du zinc en eau distillée ($[Zn]_0=5\text{mg/l}$, $SA=60\text{mg/l}$).

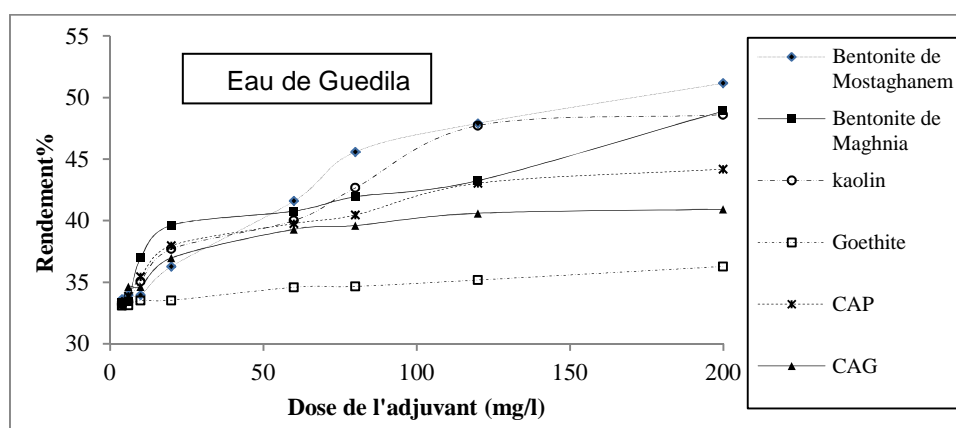


Figure 43 : Effet de la dose de l'adjuvant de coagulation-floculation sur le rendement d'élimination du zinc en eau de Guedila ($Zn=5\text{mg/l}$, $SA=150\text{mg/l}$).

Comme on peut le constater dans les figures 42 et 43, au-delà de la dose de 10 mg/l de l'adjuvant introduit en eau distillée et de la dose de 60 mg/l introduit en eau de Guedila, les argiles (bentonites et kaolin) ont permis d'aboutir à un meilleur rendement par rapport aux autres adjuvants.

On a essayé d'élargir la gamme des doses d'adjuvant jusqu'à la dose de 160 mg/l en eau distillée pour vérifier si les rendements représentent la même allure à des fortes concentrations de l'adjuvant. On a testé une argile (kaolin) et un hydroxyde (goethite). La même remarque a été faite, le pourcentage d'élimination du zinc augmente avec l'augmentation de la dose d'adjuvant introduit (Figure 44).

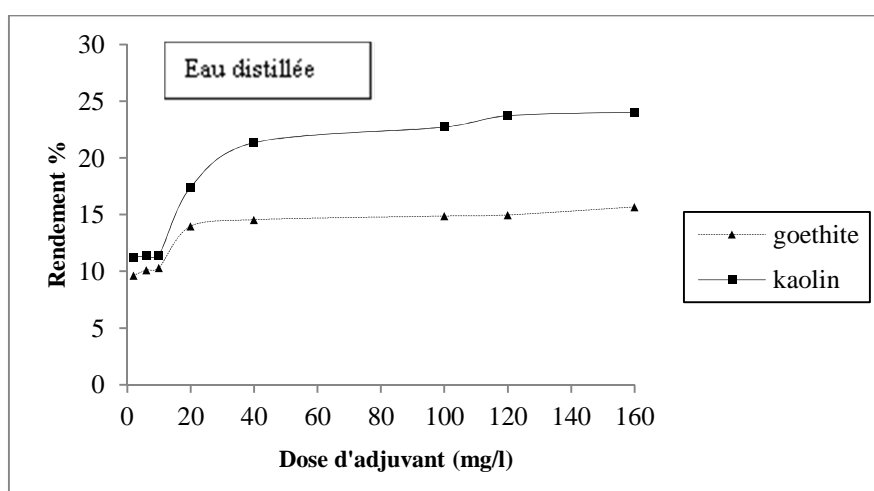


Figure 44 : Effet de la variation de la dose de la goethite et du kaolin sur le rendement de l'élimination du zinc en eau distillée ($[Zn^{2+}]_0=5\text{mg/l}$, SA = 60mg/l).

On a noté une légère augmentation du pH final (après l'étape de décantation) avec l'augmentation de la dose de chaque adjuvant introduit dans la solution (Figure 45, 46).

Ce phénomène a été également constaté lors des essais d'adsorption que nous avons réalisés (Cf. chapitre II, partie expérimentale). Les résultats ont montré que le pH à l'équilibre accuse des valeurs croissantes au fur et à mesure de l'augmentation de la dose de chacun des adsorbants testés.

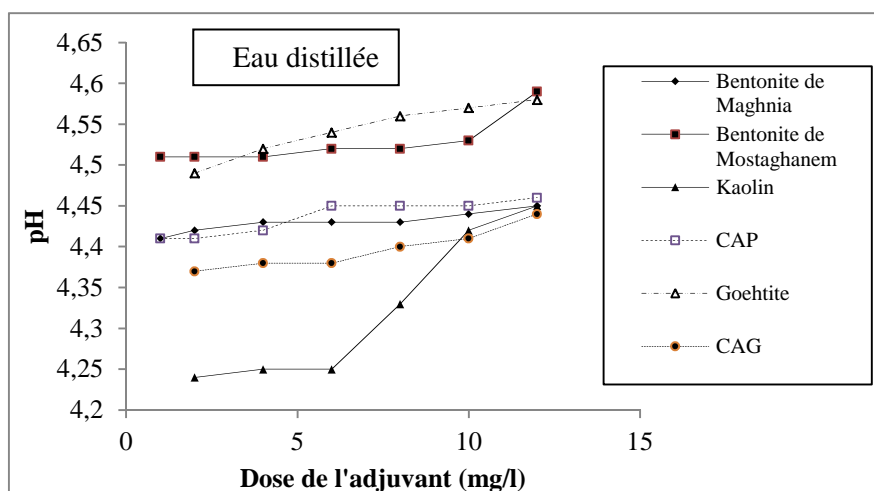


Figure 45 : Evolution du pH avec la variation de la dose de l'adjuvant en eau distillée ($[Zn^{2+}]_0=5\text{mg/l}$, $SA = 60\text{mg/l}$).

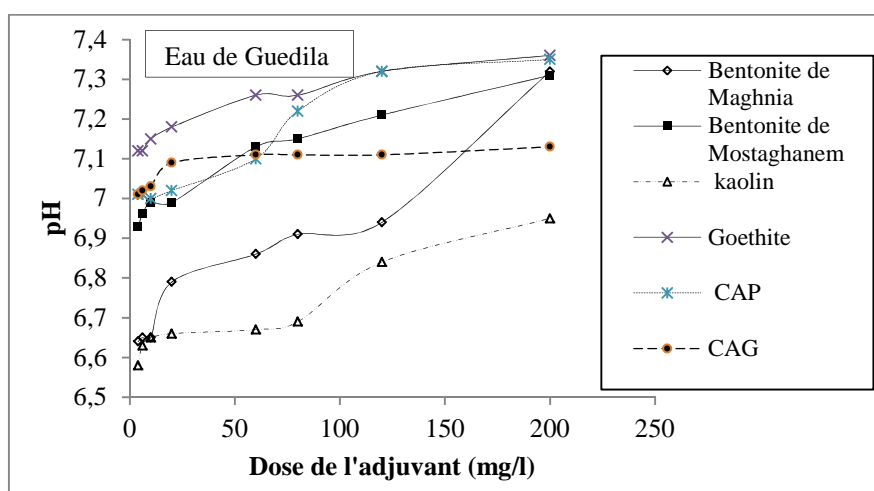


Figure 46 : Evolution du pH en fonction de la variation de la dose de l'adjuvant en eau de Guedila ($[Zn^{2+}]_0=5\text{mg/l}$, $SA=150\text{mg/l}$).

Dans le but de faire une comparaison entre l'efficacité des adjuvants testés, nous avons représenté pour chaque milieu de dilution un histogramme des rendements optima en présence de 60 mg/l du coagulant en eau distillée (Figure 47) et de 150 mg/l du coagulant en eau de Guedila (Figure 48).

D'après la figure 47, on remarque que l'utilisation des argiles, comme adjuvants de coagulation-floculation au sulfate d'aluminium, pour l'élimination du zinc donne de meilleurs rendements (entre 12,2 et 14,2 %), ensuite les deux charbons actifs (10,94 % pour le CAP et 10,82 % pour le CAG) et enfin la goethite qui donne le faible rendement (10,6 %). De même selon la figure 48, on remarque une augmentations des rendements commençant toujours par les

argiles (entre 48,6 et 51,16%), suivie par les deux charbons actifs (40,93 à 44,19 %) et enfin la goethite avec un pourcentage de 36,28%.

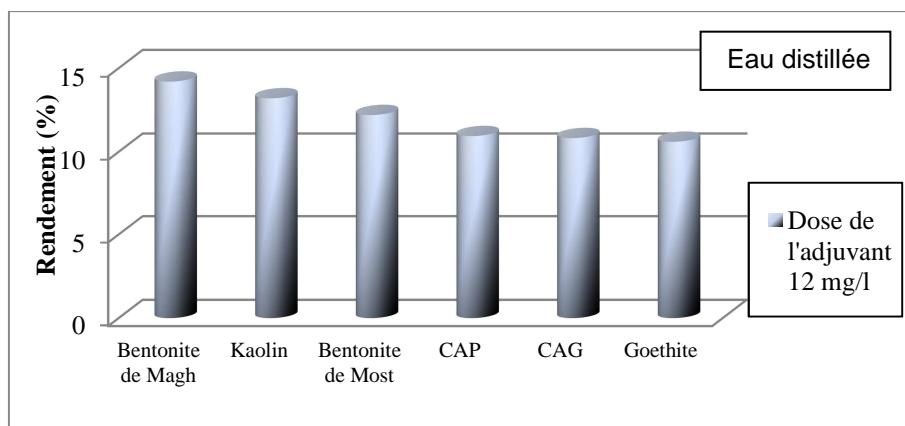


Figure 47: Rendement optima d'élimination de 5 mg/l de Zn en présence de 60 mg/l du SA et de 12mg/l de chaque adjuvant en eau distillée.

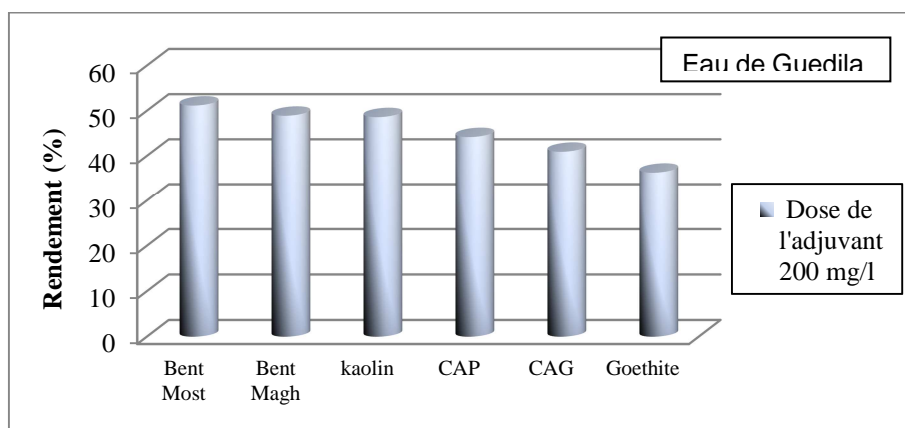


Figure 48 : Rendement optima d'élimination de 5 mg/l de Zn en présence de 150 mg/l du SA et de 200 mg/l de chaque adjuvant en eau de Guedila.

III.3 Comparaison entre l'élimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation

D'après les résultats présentés précédemment, on a conclu que l'adsorption est plus performante que la coagulation-floculation pour l'élimination de 5mg/l du zinc, quel que soit le milieu de dilution (eau distillée ou eau de Guedila), les rendements optima sont présentés sur les figures 49 et 50.

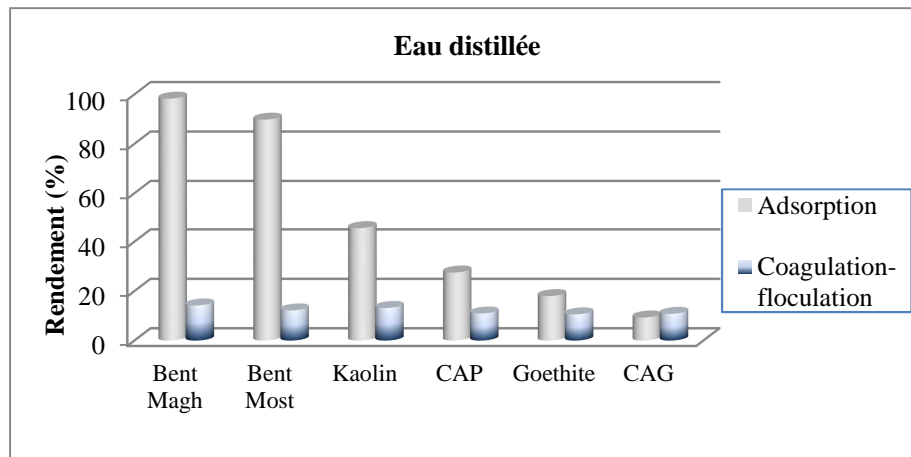


Figure 49 : Rendement optima d'élimination de 5mg/l du zinc en eau distillée par adsorption (1g/l de chaque adsorbant) et par coagulation-floculation (60 mg/l de SA, 12 mg/l de chaque adjuvant).

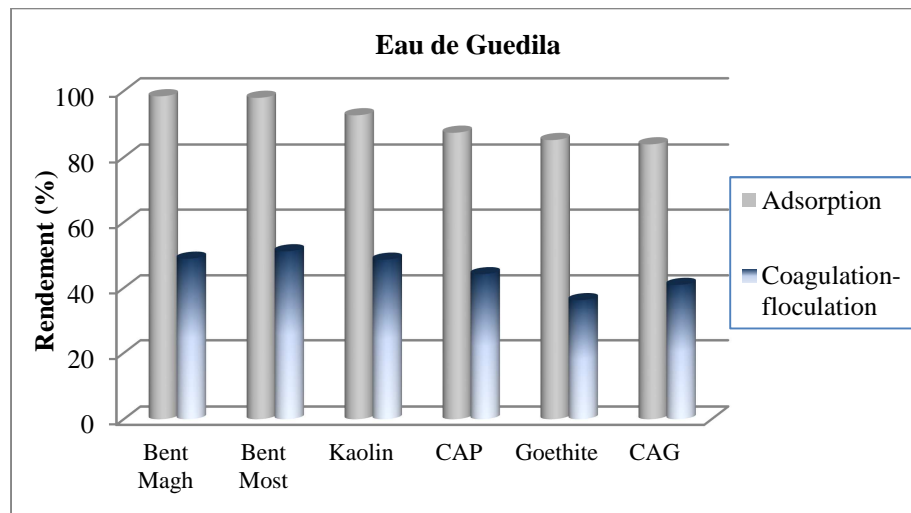


Figure 50 : Rendement optima d'élimination de 5mg/l du zinc en eau de Guedila par adsorption (1g/l de chaque adsorbant) et par coagulation-floculation (150 mg/l de SA, 200 mg/l de chaque adjuvant).

Le problème dans cette comparaison est la quantité du matériau utilisé comme adsorbant ou comme adjuvant pour éliminer 5 mg/l de zinc, donc la question qui se pose est dans le cas où, on avait la même quantité d'adsorbant et d'adjuvant, quel procédé doit-on choisir et favoriser pour aboutir à un maximum d'élimination du zinc?

Nous avons donc fait une comparaison entre l'efficacité des deux procédés dans les mêmes conditions opératoires. C'est à dire l'élimination de la même teneur en zinc (5 mg/l) avec la même dose d'adsorbant ou d'adjuvant. C'est pour cela qu'on a comparé les résultats obtenus par les deux procédés en eau distillée en utilisant une dose 12 mg/l de chaque adsorbant ou

adjuvant (Figure 51). Cette dose a été choisie du fait qu'elle est la seule dose commune qu'on avait utilisée pour chaque matériau dans les deux procédés de traitements (Adsorption et coagulation- floculation).

D'après la figure 51, la coagulation-floculation a donné des rendements élevés (entre 10,6 et 14,2 %) par rapport à l'adsorption (entre 0,04 et 4,6%). Dans ces conditions des essais, la coagulation floculation semble être plus performante pour l'élimination du zinc. Comme le montre les figures 49 et 50, l'optimisation des paramètres réactionnels (la dose de l'adsorbant ou de l'adjuvant, la teneur initiale du zinc, la minéralisation du milieu, le pH,...) peut aboutir à un résultat contraire à celui présenté dans la figure 51.

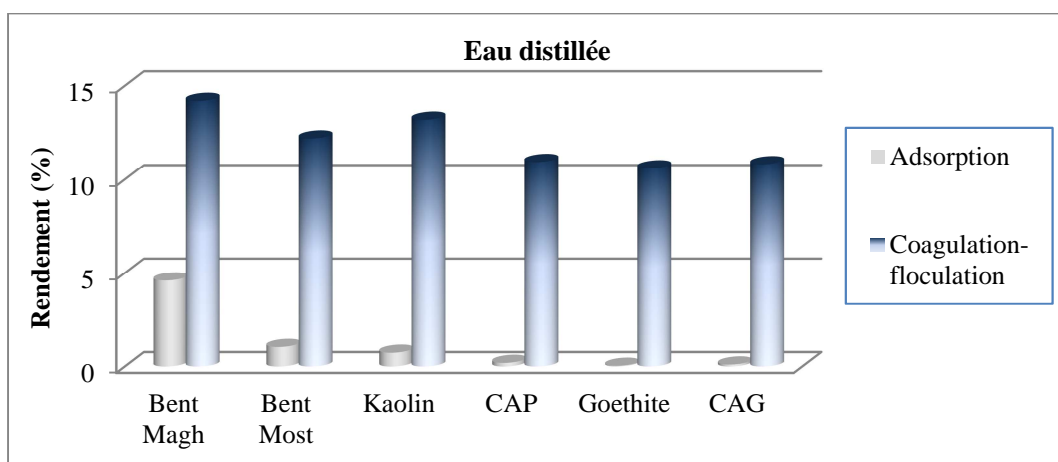


Figure 51 : Rendement optima d'élimination de 5mg/l du zinc en eau distillée par adsorption (12 mg/l de chaque adsorbant) et par coagulation-floculation (60 mg/l de SA, 12mg/l de chaque adjuvant).

III.4 Conclusion

Les essais expérimentaux que nous avons réalisés ont été consacrés à l'élimination du zinc en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eau minéralisée par coagulation -floculation en utilisant le sulfate d'aluminium comme coagulant.

L'étude des différents paramètres réactionnels du procédé de coagulation-floculation a permis d'aboutir aux résultats suivants :

-Pour le traitement des solutions contenant initialement 5 mg/l de zinc, la dose optimale du sulfate d'aluminium est de 60 mg/l en eau distillée et plus élevée et en eau de Guedila (150 mg/l).

-L'étude de la variation de teneur initiale en zinc dans l'intervalle de (1 à 40 mg/l) en présence d'une dose constante de coagulant (la dose optimale dans chaque milieu) a abouti à

de faibles rendements pour les solutions les plus concentrées en zinc donc une diminution de l'efficacité du traitement quand la concentration en zinc croit.

- Le procédé est plus efficace en milieux basiques.

- Quel que soit l'adjuvant testé, les rendements d'élimination du zinc augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adjuvant (dans la gamme 1 à 12 mg/l en eau distillée et dans la gamme 1 à 200 mg/l en eau de Guedila).

- La comparaison entre l'efficacité du traitement par adsorption et par coagulation-floculation a montré que l'adsorption est plus performante que la coagulation-floculation.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail avait pour objectif d'étudier la possibilité de l'élimination du zinc des eaux par adsorption et par coagulation-floculation, en étudiant l'effet de différents paramètres réactionnels sur chaque procédé.

Deux grandes parties ont été nécessaires pour présenter notre travail, une partie bibliographique et une autre expérimentale.

La première partie de la thèse comporte deux chapitres. Le premier chapitre a été consacré à la réalisation d'une synthèse bibliographique sur le zinc. Il en ressort que le zinc est classé parmi les métaux lourds et il a une grande importance pour l'humanité puisqu'il est largement utilisé en industrie. Il joue un rôle essentiel dans les organismes vivants et particulièrement le métabolisme de l'être humain. Il en ressort également que les eaux algériennes sont touchés par le problème de pollution par le zinc.

Le deuxième chapitre de la partie bibliographique, nous a permis de passer en revue les techniques existantes pour l'élimination du zinc comme la filtration sur membrane (ultrafiltration, osmose inverse, nano-filtration, électrodialyse), l'échange d'ions, la méthode électrochimique, la flottation et la précipitation chimique. Nous avons donné plus de détails concernant le traitement d'adsorption et de coagulation-floculation.

La deuxième partie de la thèse a été consacrée à la présentation et l'exploitation des résultats d'essais expérimentaux que nous avons réalisés dans la cadre de cette étude. Cette partie est structurée en trois chapitres, nous avons décrit la méthodologie suivie et le matériel utilisé au cours des essais. Ces essais ont été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée et d'eaux minéralisées de la région de Biskra.

La première étape de nos essais est portée sur l'élimination du zinc par adsorption. Nous avons testé la performance de six adsorbants. La bentonite de Maghnia, la bentonite de Mostaghanem, le kaolin, la goethite, le charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG).

Pour chaque adsorbant testé nous avons commencé par l'étude de la cinétique d'adsorption, les résultats obtenus en eau distillée ont montré que pour les deux bentonites la cinétique d'adsorption du zinc atteint son équilibre pendant 20 min d'agitation et pendant 30 minutes pour la goethite. Par contre, ce temps devient plus long pour les autres adsorbants, 1 heures

pour le kaolin et 3 heures pour le CAG et le CAP. Au-delà du temps d'équilibre on a constaté un phénomène de désorption. Mais l'étude de la cinétique d'adsorption du zinc en eaux minéralisées n'a pas abouti à un temps d'équilibre durant la durée d'agitation (6 heures).

- Les rendements du traitement s'améliorent avec l'augmentation de la dose d'adsorbant (0,012 à 8 g/l) en eau distillée et en eaux minéralisées (1 à 6 g/l) pour une teneur initiale en zinc égale à 5mg/l.

- Dans l'intervalle de concentration initiale de zinc allant de 1 à 20 mg/l en eau distillée et en eaux minéralisées et pour une dose constante de l'adsorbant (1 g/l), l'efficacité du traitement a subit une nette diminution. Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont parfaitement applicables pour les résultats obtenus.

- L'étude de l'effet du pH dans les trois milieux de dilution a confirmé qu'il y a une augmentation du rendement d'adsorption du zinc avec l'augmentation du pH dont les meilleurs rendements sont obtenus en milieux basiques.

- Quel que soit le paramètre réactionnel et le milieu de dilution, les bentonites restent plus performantes que les autres adsorbants.

La seconde étape des essais concerne de la coagulation-floculation au sulfate d'aluminium. L'influence de plusieurs paramètres réactionnels a été prise en compte (la dose du coagulant, l'effet du pH, l'effet de la teneur initiale en zinc et la présence d'un adjuvant de coagulation).

- Après avoir fixé la teneur en zinc dans les solutions d'eau distillée et d'eau minéralisée à 5 mg/l et fait varier la dose du coagulant de (5 à 220 mg/l) en eau distillée et de (40 à 500 mg/l) en eau minérale, la dose optimale obtenu est 60 mg/l en eau distillée et 150 mg/l en eau minéralisée.

- Dans l'intervalle de concentration initiale de zinc allant de 1 à 40 mg/l en eau distillée et en eau minéralisée et pour une dose constante de coagulant, 60 mg/l en eau distillée et 150 mg/l en eau minéralisée, l'efficacité du traitement a subit une nette diminution.

- L'étude de l'effet du pH a aussi montré une augmentation des rendements quand le pH devient basique quel que soit le milieu de dilution.

-Pour l'examen de l'intérêt de l'ajout d'un adjuvant de coagulation, les résultats obtenus confirment qu'il y avait une amélioration de l'efficacité du traitement avec l'augmentation de la dose de l'adjuvant introduit (de 1 à 160 mg/l) en eau distillée et en eau minérale (de 4 à 200 mg/l). L'utilisation des argiles comme adjuvants surtout la bentonite semble être plus intéressante.

Au cours des essais d'adsorption et de coagulation-floculation, les rendements d'élimination du zinc en eau minéralisées sont plus élevés par rapport à ceux obtenus en solutions synthétiques d'eau distillée. Ce qui montre l'effet bénéfique de la minéralisation sur l'efficacité du traitement.

Comme perspective à cette étude, nous incitons à étudier l'effet de certains éléments minéraux présents dans les eaux sur l'efficacité du traitement (éléments minéraux ou organiques) et de mettre en pratique ces résultats par l'application de ces deux procédés sur des eaux naturelles polluées par le zinc et même sur des effluents industriels.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- ABDELOUAHAB C., AIT AMAR H., OBERTENOV T.Z., GAID, A. (1987). Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques présents dans les eaux résiduaires industrielles cas du Cd(II) et du Zn(II), *Revue Science de l'eau*, 13, 2, p33-41.
- ABDELWAHABA O., AMINB N.K, EL-ASHTOUKHY E-S.Z. (2013). Removal of zinc ions from aqueous solution using a cation exchange resin, *chemical engineering research and design* 91, 1, p165–173.
- ABID A., ZOUHRI A., IDER A. , KHOLTEI S. (2009). Valorisation d'un nouveau bio flocculant (extrait de cactus) dans le traitement physico-chimique des rejets liquides chargés en cuivre, en zinc et en matière en suspension, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 12 N°2 , p321-322.
- ABOLLINO O., ACETO M., MALANDRINO M., SARZANINI C., MENTASTI E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Resources* 37, p1619–1627.
- ACHOUR S., YUCEF L. (2003). Elimination du cadmium par adsorption sur bentonite sodique et calcique, *LARHYSS Journal*, n°2, Biskra, Algérie, p69-81.
- ADAMS J.M., EVANS S. (1978). Determination of cation-exchange capacity (layer change) of small quantities of clay minerals by nephelometry, Edward davies chemical laboratories, university college of wales, aberystwyth, dyfed, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 27, N° 2, p137-139.
- ADRIANO D.C. (1986). Zinc. Trace elements in the terrestrial environment, Berlin Heidelberg, New York, Springer,(this text provides a comprehensive reference of the biogeochemistry of trace elements and individually details the properties sources occurrence and interactions of the major trace elements), p 46-72.
- AGRAWAL A., SAHU K.K., PANDEY B.D.(2004). Removal of zinc from aqueous solutions using sea nodule residue, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 237 ,p 133–140.
- ALLOWAY B. (1995). Zinc. Heavy metals in soils, Blackie Academic and professional, London, UK, p284-305.
- ALVAREZ-AYUSO A., GARCÍA-SANCHEZ A., QUEROL X.(2003). Purification of metal electroplating wastewaters using zeolites, *Water Res.* Vol 37, N°20 , p4855–4862.
- ALVAREZ M.T., CRESPO C., MATTIASSON B. (2007). Precipitation of Zn(II), Cu(II) and Pb(II) at bench-scale using biogenic hydrogen sulfide from the utilization of volatile fatty acids. *Chemosphere* 66, p1677-1683.
- ALYÜZ, B., VELI, S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins. *J. Hazard. Mater.* 167, p482-488.

- ARIAS F., SEN T K. (2009). Removal of zinc metal ion (Zn^{2+}) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study, *Revue Source Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects* ISSN 0927-7757, vol. 348, N°1-3, p 100-108.
- ARIST B (2004). Technologies propres et eau dans l'industrie. Document publié sur <http://www.technologies-propres.com>, Monographie, juin 2004, p2-9.
- ARRIS S. (2008). Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques ou inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales, thèse doctorat en sciences en génie des procédés, université de constantine, Algérie, p13-123.
- ATAR N., OLGUN A., WANG S. (2012). Adsorption of cadmium (II) and zinc (II) on boron enrichment process waste in aqueous solutions: Batch and fixed-bed system studies, *Chemical Engineering Journal* ,192. p1–7.
- ATSDR .(1994). Toxicological profiles Zinc. US department of health and human services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, Georgia,USA. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- ATSDR. (1994). Minimal Risk Levels (MRLs) for zinc. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- AUBOIROUX M. (1998). Affinité de différents cations métalliques (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2}) pour une montmorillonite calcique, expérimentation et application, thèse université d'Orléans, France, p 1-178.
- AYRES R U. (1997). *Metals recycling: economic and environmental implications*, Resources, Conservation and Recycling, Vol. 21, N° 3, p 145–173.
- BABAKHOUYA N. (2010). Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, mémoire de magistère en génie de l'environnement, option : traitement des effluents industriels, université de Boumerdés , Algérie, p 1-130.
- BALISTRIERI L.S., MURRAY J.W. (1982). The adsorption of Cu, Pb, Zn, and Cd on goethite from major ion seawater, *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 46, p1253 - 1265.
- BARCELOUX D.G.(1999). Zinc clinical toxicology. Review.PMID:10382562 [PubMed - indexed for MEDLINE], N° 37, p 92-279 .
- BASTA N. T., TABATABAI M. A. (1992). Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils, *Soil Sci.*, Vol. 153, N°2, p108 – 114.
- BEAUDRY J.P. (1984) .*Traitement des eaux*, Ed. Le Griffon d'argile INC, Canada. p27-41.

- BELTRÁN HEREDIA J., SÁNCHEZ MARTÍN J. (2009). Removing heavy metals from polluted surface water with a tannin-based flocculant agent, *Journal of Hazardous Materials* 165. p1215–1218.
- BEN FRARE`S N., TAHA S., DORANGE G.(2005). Influence of the operating conditions on the elimination of zinc ions by nanofiltration, *Desalination* 185, p245–253.
- BENJAMIN M. M. and LECKIE J. O. (1981). A conceptual model for metal ligand-surface interactions during adsorption. *Environ. Sci. Tech.* 15, p1050-1057.
- BENTLEY P.J., GRUBB B.R. (1991). Experimental dietary hyperzincemia tissue disposition of excess zinc in rabbits. *Trace Elem Med*, 8, 12, p202-207.
- BERNARD M. (1994) .Cours de chimie minérale, 2^{ème} édition DUNOD Paris .p206-406.
- BIGORRE F., TESSIER D., PEDRO G.(1999). Contribution des argiles et des matières organiques à la rétention de l'eau dans les sols. Signification et rôle fondamental de la capacité d'échange en cations, *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de-la Terre et des plantes / Earth and Planetary Sciences* 330, p245-250.
- BOJIC A., BOJIC D., ANDJELKOVIC T. (2009). Removal of Cu²⁺ and Zn²⁺ from model wastewaters by spontaneous reduction – coagulation process in flow conditions, *Journal of Hazardous Materials*, N° 168, p813-819.
- BOLLAND MDA., POSNER AM., QUIRK JP.(2008) .Zinc adsorption by goethite in the absence and presence of phosphate, *Australian Journal of Soil Research*, 15(3), p279 - 286.
- BOURAS O. (2003). Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de. Doctorat, Université de Limoges, France, p23-64.
- BRADL H.B. (2005). Heavy metals in the environment, interface science and technology, vol6, Elsevier, ltd, London.
- BRANDAO-NETO J.,STEFAN V., MENDONCA B., BLOISE W., CASTROM A V..(1995), The essential role of zinc in growth, *nutrition Research*, Vol. 15, N° 3, p 335-358.
- CAIRNS C.J., MCQUEEN K.G. & LEAH P.A. (2001). Mineralogical controls on element dispersion in regolith over two mineralised shear zones near the Peak, Cobar, New South Wales. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol 72, N°1, p1-21.
- CALISKAN N., RIZA KUL A., ALKAN S., SOGUT E G., ALACABEY I.(2011). Adsorption of Zinc(II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite:A kinetic and equilibrium study *Journal of Hazardous Materials* 193. p27– 36.
- CALVET R. (2003). Le sol propriétés et fonction. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Edition Dunod.

- CASQUEIRA R.G., TOREM M.L., KOHLER H.M. (2006). The removal of zinc from liquid streams by electroflotation. *Miner. Eng.* 19, p1388-1392.
- CE. (1999). Risk assessment for zinc metal. Part 2: Human health. European Commission.Brussels, Belgium.
- CEE . (1989). Normes françaises pour les valeurs limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine et les valeurs limites des rejets industriels .Article 37 du décret du 3 janvier 1989, Annexe I-1 : Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine.
- CESUR H., BALKAYA N.(2006). Zinc removal from aqueous solution using an industrial by-product phosphogypsum, *Chemical Engineering Journal* 131 , p203–208.
- CHANTAWONG .V., HARVEY N.W ., BASHKIN V.N.(2003). Comparison of heavy metal adsorptions by Thai kaolin and ballclay. *Water, Air, and Soil Pollution* 148: p111–125.
- CHARERNTANYARAK L.(1999).Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation, *Water Science and Technology*,Vol 39, Issues 10–11, p135–138.
- CHAUVEL A., MONNIER G.(1967).sur la signification générale de l’analyse granulométrique en pédologie ;examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. *C.R.Acad .Sci.*,264, série D, p1969-1972.
- CHEN Q.Y., LUO Z., HILLS C., XUE G., TYRER M.(2009). Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide. *Water Res.* 43, p 2605-2614.
- CHITOUR C. E. (1992). *Physico-chimie des surfaces*, Edition O.P.U., Alger.
- CHOI J .W., YANGK.S., KIM D.J. , LEE C.E.(2009). Adsorption of zinc and toluene by alginate complex impregnated with zeolite and activated carbon, *Current Applied Physics* 9 , p 694–697.
- CHOU C.M ., LIEN H.L.(2011). Dendrimer-conjugated magnetic nanoparticles for removal of zinc (II) from aqueous solutions ,*Journal of Nanoparticle Research* ,Vol 13, N°5, p2099-2107.
- Cleau. (2005). Rapport du centre d’information sur l’eau, normes européennes, http://seme.uqar.ca/11_toxicite/normes_europ%C3%A9ennes.htm.
- CONSEIL CANADIEN DES MINISTRES DE L'ENVIRONNEMENT. (1999). Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine — zinc, dans *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, Winnipeg, le Conseil, p1-6.
- COUSIN S. (1980). contribution à l’amélioration de la qualité des eaux destinées à l’élimination humaine par l’utilisation d’argile au cours des traitements de floculation-

décantation. Etude de l'élimination des métaux toxiques et des micropolluants organiques. Thèse de doctorat en hydrologie appliquée à l'eau, université de Paris V, p54-64.

- COUSINS R.J. (1985) . Absorption, transport, and hepatic metabolism of copper and zinc: special reference to metallothionein and ceruloplasmin. *Physiol Rev*, Vol 65, N°2, p238-309.
- DAIFULLAH A.A.M.,GIRGIS B.S.,(1998).Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste ,*Wat ,Res*,Vol 32, N°4, p 1169-1177.
- DEGREMONT.(1989). Mémento technique de l'eau, Technique et documentation, tome 1, p 5-25.
- DEPCI T ., KUL A R., ONAL Y .(2012). Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems, *Chemical Engineering Journal*, p224–236.
- DERRADJI F., KHERICI N.,CARUBA R ., ROMEO M.(2003). Evaluation of zinc and iron chemical pollution in the deep gravel water-table of Annaba (North-East of Algeria). *Cahiers de l'Association scientifique européenne pour l'eau et la santé* , Vol. 8, N°1, p 35-42.
- DINESH M., KUNWAR P. S. (2001). Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasseFan agricultural waste, *Water Research* 36 , p2304–2318.
- DOULA M.K. (2009). Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form. *Water Res.* 43, p3659-3672.
- DOYLE F.M.. LIU Z.D. (2003). The effect of triethylenetetraamine (trien) on the ion flotation of Cu²⁺ and Ni²⁺, *J. Coll. Int. Sci.* 258 , p396–403.
- EDELINE F.(1992). L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie. Cebedoc Editeur, p183-250.
- EDELINE F.(1998). L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie ,4^{eme} editions ,CEBEDOC. spril, Liège, p280-287
- EL SAMRANI A.G., LARTIGES B.S, VILLIERAS F. (2008). Chemical coagulation of combined sewer over flow: Heavy metal removal and treatment opyimization, *Water research*, N° 42, p951-960.
- ENOF .(1997). Rapport du laboratoire de Mostaganem, Entreprise Nationale des produits miniers non-férreux et des substances utiles.
- ENVIRONNEMENT CANADA. (1996). Canadian soil quality guidelines for zinc: environmental. supporting document-Final draft. Direction de la qualité de l'environnement et de la politique scientifique, Division des recommandations, Ottawa.

- EPA. U.S. (1996). ICR microbial laboratory manual. Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC (EPA/600/R-95/178).
- FARRAH H., PICKERING W. G. (1977). Influence of clay solute interactions on aqueous heavy metal ion levels; water, air and soil pollution, 8, p189-197.
- FERHAT M. (2012). Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, mémoire de magister, université de Tizi Ouzou, Algérie, p14-83.
- FLOGEAC K. (2004). Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques, docteur en sciences de l'université de Reims Champagne-Ardenne, p2-34.
- FONG MOI P., PRADEEP K., TJOON T., TENG A.K., MOHD O, KAILAS L. W. (2011). Removal of Lead, zinc and iron by coagulation–flocculation, Journal of the Taiwan institute of chemical Engineers, Vol 42, N°5, p809-815.
- FORSSEN A. (1972) . Inorganic elements in the human body. I. Occurrence of Ba, Br, Ca, Cd, Cs, Cu, K, Mn, Ni, Sn, Sr, Y and Zn in the human body. Ann Med Exp Biol Fenn, Vol 50, N°3, p99-162.
- FREDERIC B. (2001). prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels, thèse de doctorat école nationale des ponts et chaussées. Paris. p1-290.
- FU F., WANG Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewater: a review. Journal of Environmental Management, 92, 407–418.
- GAAGAI A, BENCHAIBA L. (2012). Etude de la pollution des eaux de surface du bassin versant du barrage de Babar sur oued el Arab est de l'Algérie, science lib éditions Mersenne, Vol. 4, N ° 120402, Algérie, p1-6.
- GALEZ P, (2011), Techniques spectroscopiques d'analyse / Absorption atomique & émission de flamme, Mesures Physiques Annecy – MPh2 SE3 ME3.
- GHOSH P., SAMANTA A.N., RAY S. (2010). Reduction of COD and removal of Zn⁺² from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation. Desalination, in press, doi:10.1016/j.desal.2010.08.029.
- GILLOTT J. E. (1984). Clay in engineering geology, John Wiley et sons, Inc .
- GONZÁLEZ-MUÑOZ M.J., RODRÍGUEZ M.A., LUQUEA S., ÁLVAREZA J.R., (2006). Recovery of heavy metals from metal industry waste waters by chemical precipitation and nanofiltration. Desalination 200, p742-744.
- GORDON E.F., GORDON R.C. AND PASSAL D.B. (1981). Zinc metabolism: basic, clinical, and behavioral aspects. J.pediatr . Vol 90, N° 3, p341-349.

- GRÄFE.M. ,SPARKS.DL . (2005). Kinetics of zinc and arsenate co-sorption at the goethite–water interface, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 69, N° 19, p 4573–4595.
- GRIM R.E . (1953). *Clay mineralogy*. Mc.Gram,Hill series in geology . Inc., p384.
- GUNTON C, ANDREW G. CHRISTY & D.C. "BEAR" MCPHAIL,(2005) ,The effect of anions on the adsorption of copper and zinc onto goethite, CRC LEME, Department of Earth and Marine Sciences, Australian National University, Canberra, In: Roach I.C. ed. 2005. *Regolith 2005 – Ten Years of CRC LEME*. CRC LEME, p 125-128.
- HANKINS N P., LU NA., HILAL N.(2006). Enhanced removal of heavy metal ions bound to humic acid by polyelectrolyte flocculation, *Separation and Purification Technology* 51, p 48–56.
- HENKIN R.I. (1974) .Metal-albumin-amino acid interactions: chemical and physiological. *Interrelationships*, Plenum Publishing, New York, NY, USA. *Adv Exp Med Biol*, 48(0):299–328
- http://www.cerege.fr/?id_rubrique=328&masque=inc-presentation
- <http://www.degremont.fr/fr/actualite/dossiers-thematiques/micropolluants-dans-l-eau-les-procedes-de-traitement/>
- <http://www.lenntech.fr/applications/potable/normes/normes-oms-eau-potable.htm>
- HUANG J.H., ZENG G.M., ZHOU C.F., LI X., SHI L.J., HE S.B. (2010). Adsorption of surfactant micelles and Cd²⁺/Zn²⁺ in micellar-enhanced ultrafiltration. *J. Hazard. Mater.* 183, p287-293.
- HUISMAN J.L., SCHOUTEN G., SCHULTZ C. (2006). Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry. *Hydrometallurgy* 83, p106-113.
- IPEK U. (2005). Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis. *Desalination* 174, p161-169.
- IZA.(1997). *Le zinc dans l'environnement 2ème édition*. Document publié par l'Association Internationale du Zinc, p1-18.
- JAZJA N. (2003). *Etude des matériaux argileux albanais : caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne, impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité*, thèse de doctorat de l'université d'Orléans, p 1-120.
- JOHNSON D.P., GIRINATHANNAIR P., OHLINGER K.N., RITCHIE S., TEUBER L., KIRBY J .(2008). Enhanced removal of heavy metals In primary treatment using coagulation and flocculation. *Water Environment Research*, Vol 80, N° 5, p472-479.

- JORA. (2000). Journal officiel de la république algérienne n51 du 20 Joumada Al Oula 1421 correspondant au 20 Aout 2000, annexe 2.
- JORA. (2006). Journal officiel de la république algérienne n°27 , Decret exécutif du Mercredi 27 Rabie El Aouel 1427 Correspondant au 26 avril 2006
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. (1992) . Trace elements in soils and plants, Zinc. Boca Raton, CRC Press, 2nd Ed, p120-131.
- KABDAS LI I., ARSLAN T., ÖLMEZ-HANCI T., ARSLAN-ALATON I., TÛNAY O. (2009). Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes. J. Hazard. Mater. 165, p838-845.
- KAILAS L. WASEWAR, MOHAMMAD ATIF, B. PRASAD AND I. M. MISHRA, (2008). Adsorption of Zn Using Factory Teawaste: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics, CLEAN: Soil, Water, Air, Vol 36, N°3, p320-329.
- KANG S.Y., LEE J.U., MOON S.H., KIM K.W. (2004). Competitive adsorption characteristics of Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. Chemosphere 56, p141-147.
- KERDOUD S. (2006). Le bassin versant de Beni Haroun eau et pollution, mémoire de magister en aménagement du territoire option : géomorphologie. Université de Mentouri-Constantine. Algérie, p 1-161.
- KHOO C., SEN T.K. (2011). adsorption characteristics of zinc (zn²⁺) from aqueous solution by natural bentonite and kaolin clay minerals: a comparative study, Chemeca , Conference, Hilton Sydney, Australia, p18-21.
- KOONER Z.S.(1995). Comparative study of adsorption behavior of copper, lead, and zinc onto goethite in aqueous systems. Environmental Geology (1993) 21, p242-250.
- KOUAKOU U.,SERGE ELLO A., ABOUA YAPO J ., TROKOUREY A.,(2013),Adsorption of iron and zinc on commercial activated carbon, journal of environmental chemistry and ecotoxicology, Vol 5, n°6, pp 168-171.
- KU Y., JUNG I.L. (2001). Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. Water Res. 35, p 42-135.
- LANDABURU-AGUIRRE J., PONGRACZ E., PERÄMÄK P., KEISKI R.L. (2010). Micellarenhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation. J. Hazard. Mater. 180, p 524-534.
- LAURANT M. (2001). Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles, p1-5.
- LAZARIDIS N.K., MATIS K.A., WEBB M. (2001). Flotation of metal-loaded clay anion exchangers. Part I: the case of chromate, Chemosphere 42, p373–378.

- LIMA H.K., TENGA T.T., HAKIMI IBRAHIMA M., AHMADB A., CHEE H.T.(2012).Adsorption and Removal of Zinc (II) from Aqueous Solution Using Powdered Fish Bones, APCBEE Procedia 1 , p 96 –102.
- LJILJANA T. MARKOVSKA, VERA D. MESHKO and MIRKO S. MARINKOVSKI.(2006). Modeling of the adsorption kinetics of zinc onto granular activated carbon and natural zeolite, J. Serb. Chem. Soc. 71 (8–9), p957–967.
- LLOBET J.M., DOMINGO J.L., COLOMINA M.T., MAYAYO E., CORBELLA J. (1988). Subchronic oral toxicity of zinc in rats. Bull Environ Contam Toxicol, 41, 1, p36-43.
- MADHAVA RAO M ., CHANDRA RAO G.P., SESHIAIAH K., CHOUDARY N.V., WANG M.C.(2008). Activated carbon from Ceiba pentandra hulls, an agricultural waste,as an adsorbent in the removal of lead and zinc from aqueous solutions, Waste Management 28 , p849–858.
- MARTELL A.E., SMITH R.M. (1974) .Critical stability constants, Plénum press, New York.
- MATIS K.A., ZOUBOULIS A.I., GALLIOS G.P., ERWE T., BL'OUCHER C. (2004). Application of flotation for the separation of metal-loaded zeolite, Chemosphere 55, p65–72.
- MAUNIER A. (2002). Argiles, Collection : géosciences, édition scientifique : GB/Archives contemporaines . p434-436.
- MAVROV V., ERWE T., BL'OUCHER C., CHMIEL H. (2003). Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater, Desalination 157, p97–104.
- MEKAIKIA.M., BELABBED B. E., DJABRI L, HANI A .,LAOUR R. (2007) . Caractéristiques de la décharge publique de la ville de Tiaret et son impact sur la qualité des eaux souterraines, courrier du savoir – N°08, p 97-99.
- MELLAH A., CHEGROUCHE S. (1997). The removal of Zinc from aqueous solutions by natural bentonite, Wat. Res. Vol. 31, N°3, p 621-629.
- MISHRA P.C., PATEL R.K. (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, Journal of Hazardous Material, N° 168, p319-325.
- MOHAMMED-AZIZI F., DIB S., BOUFATIT M. (2013). Removal of heavy metals from aqueous solutions by Algerian bentonite, Desalination and Water Treatment, p1-12.
- MOHAPATRA M., MOHAPATRA L., SINGH P., ANAND S., MISHRA B. K..(2010). A comparative study on Pb (II), Cd (II), Cu (II), Co (II) adsorption from single and binary

aqueous solutions on additive assisted nano-structured goethite, International Journal of Engineering, Sci. and Techno, Vol 2, N° 8, 89-103

- MOORE J.W.(1991). Inorganic contaminants of surface water, research and monitoring priorities springer- verlag, new York, p1-334.
- MORTVEDT J.J., GIORDANO P.M. (1975). Response of corn to zinc and chromium in municipal wastes applied to soil. J Environ Qual, p 170-174.
- MOUCHET P. (1991). Les modalités de traitement des eaux brutes. STP. Pharmapratiques, p138-147.
- MURPHY J.V. (1970) - Intoxication following ingestion of elemental zinc. J Am Med Assoc, 212, 12, 2119-2120.
- NATARAJ S.K., HOSAMANI K.M., AMINABHAVI T.M. (2007). Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal. Desalination 217, p181-190.
- NOLL K.E., GOUNARIS V., HOU W.S. (1992). Adsorption technology for air and water pollution control, Lewis, Chelsea, USA, p1-22
- NOURI J., MAHVI A. H., BAZRAFSHAN E.(2010). Application of Electrocoagulation Process in Removal of Zinc and Copper From Aqueous Solutions by Aluminum Electrodes ,Int. J. Environ. Res., 4(2), Spring 2010 ISSN: 1735-6865. p201-208.
- OCDE(organisation de coopération et de développement économiques).(1995). Monographies sur l'environnement N° 109 : recyclage des déchets de cuivre, plomb et zinc, paris. p1-31.
- OMS. (1989). Organisation Mondiale de la Santé, 'Rapport Annuel sur la Santé dans le Monde', Genève.
- O.M.S (2008). Guidelines for drinking-water quality, third edition, incorporating the first and second addenda. volume 1. recommendation, Geneva.
- OPEOLU BO., BAMGBOSE O., FATOKI OS .(2011). Zinc abatement from simulated and industrial wastewaters using sugarcane biomass, p313-320.
- PEDRO G.(1976). Sols argileux et argiles. Éléments généraux en vue d'une introduction à leur étude, Sci. Sol 2 , p69–83.
- PICHARD M. , BISSON R., DIDERICH C., HULOT N., HOUEIX G., LACROIX J.P., LEFEVRE S., LEVEQUE H., MAGAUD A., MORIN .(2005). INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques: Zinc et ses dérivés, Version N°2. p4-28.

- PNUD. (2006). Programme des Nations Unies pour le Développement au delà de la Pénurie: Pouvoir, Pauvreté et la Crise Mondiale de l'Eau, Rapport Mondial sur le Développement Humain, New York.
- POLAT H., ERDOGAN D. (2007). Heavy metal removal from waste waters by ion flotation. *J. Hazard. Mater.* 148, p267-273.
- PONTIE M., COLL(2001). Les techniques séparatives à membranes – Théorie, applications et perspectives, Paris : Union Internationale pour les applications de l'électricité, p212-214.
- PRASANNA KUMAR Y., KING P., PRASAD V.S.R.K. (2006). Comparison for adsorption modelling of copper and zinc from aqueous solution by *Ulva fasciata* sp. *Journal of Hazardous Materials B137* , p1246–1251.
- QIANG L., YAJUN L., JIA Z., YING C., XIUXIU R., JIANYONG L., GUANGREN Q.(2011). Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite, *Chemical Engineering Journal* 175, p33– 38.
- RADOVIC L.R., MORENO-CASTILLA C., RIVERA-UTRILLA J. (2000). Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions in: *Chemistry and Physics of Carbon*. Radovic, L.R., ed. Marcel Dekker New York, 27, p227-228.
- RAKOTOMARIA E., HANITRINIAINA RATSIMBA M., RAKOTOMAMONJY P. (2011). Valorisation chimique du kaolin dans le traitement des eaux : préparation de nouveaux coagulants minéraux, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, Vol 24, N° 4, p437-448.
- RAMOS, R.L., JACOME, L.A.B., BARRON, J.M., RUBIO, L.F., CORONADO, R.M.G., (2002). Adsorption of zinc (II) from an aqueous solution onto activated carbon. *J. Hazard Mater.* B90, 27–38.
- REDDY M R., PERKINS H F.(1974). Fixation of zinc by clay minerals ,soil science society of America proceedings, p229-231.
- REFFAS A.(2010). Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, université Mentouri-Constantine, thèse en vue de l'obtention du doctorat en sciences en génie des procédés option : génie de l'environnement, p50-54.
- REZEG A. et S. ACHOUR (2009). Mécanismes d'élimination d'acides organiques aromatiques par le sulfate d'aluminium et effet de la minéralisation. *Courrier du savoir*, université de Biskra, N°9, p25-33.
- ROBERT .L. (1989). Opération unitaire- desorption, *Techniques de l'ingénieur*, J2730.
- RODDA. D. P., JOHNSON. B. B., WELLS J. D. (1993). The effect of temperature and pH on the adsorption of copper (II), lead (II), and zinc (II) onto goethite, *Journal of Colloid and Interface Science* , Vol. 161, N° 1, p57-62.

- RODIER J. (1996). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer. 8^{ème} Ed. Dunod, Paris: p1383-1385.
- SADRZADEHA M., MOHAMMADI T., IVAKPOUR J., KASIRI N. (2009). Neural network modeling of Pb²⁺ removal from wastewater using electro dialysis. Chem. Eng. Process. 48, p1371-1381.
- SAGEP. (2006). Traitement de potabilisation des eaux de surface adsorption sur Charbon actif, (EAU DE PARIE) : Document publié par la société anonyme de gestion des eaux de Parie(SAGEP),conf2006/62, p 8- 56.
- SAMMAN S. AND ROBERTS D.C. (1987). The effect of zinc supplements on plasma zinc and copper levels and the reported symptoms in healthy volunteers. Med J Aust, Vol 146, N° 5, 246-249.
- SCHÖNNENBECK M ., NEUMANN F. (2012). L'histoire du zinc, sa production et sa mise en œuvre, rapport RHEINZINK, p1-4.
- SCHROEDER H.A., NASON A.P., TIPTON I.H., BALASSA J.J. (1967) . Essential trace metals in man: zinc. Relation to environmental cadmium. J Chronic Dis, 4, p179-210.
- SEN T.K., GOMEZ D.(2011). Adsorption of Zinc (Zn²⁺) from aqueous solution on natural bentonite, Desalination, N° 267, p286-294.
- SERPAUD B., AL- SHUKTY R., CASTEIGNEAU M. (1994). Adsorption des métaux lourds par les sédiments superficiels d'un cours d'eau, Rev. Sci. Eau, Vol.7, N°4, p343–365.
- SHAHWAN T, ZUNBUL B, EROGLU A.E, YILMAZ S. (2005).Effect of magnesium carbonate on the uptake of aqueous zinc and lead ions by natural kaolinite and clinoptilolite, Applied Clay Science, N° 30, p209-218.
- SHAHALAM A.M., AL-HARTHY A., AL-ZAWHRY A. (2002). Feed water pretreatment in RO systems in the Middle East. Desalination 150, p235-245.
- SLEJKO E.L., DEKKER M.(1985). Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application, Ed M.DKKER, New York , p 120-135
- SPATHARIOTIS E., KALLIANOU C. (2007). Adsorption of Copper, Zinc, and Cadmium on Goethite, Aluminum-Substituted Goethite, and a System of Kaolinite–Goethite: Surface Complexation Modeling. Communications in Soil Science and Plant Analysis, Vol 38, N° 5-6, p 611-635.
- SUSTRAC G. (2011). Vive la Terre, Tome III, Atlantica.
- TARDAT-HENRY M ., BEAUDRY J. P. (1984). Chimie des eaux, Ed. Le griffon d'Argile INC, Canada.

- TESSELE F., MISRA M., RUBIO J. (1998). Removal of Hg, As and Se ions from gold cyanide leach solutions by dissolved air flotation. *Miner. Eng.* 11, p535-543.
- TESSEL F., RUBIO J., MISRA M., JENA B.C. (1997). Removal of mercury from gold cyanide solution by dissolved air flotation. *Miner. Eng.* 10, p803-811.
- TESSIER G. P.(1976). Les modalités de l'organisation des particules dans les matériaux argileux. Évolution des principales argiles Ca au cours du phénomène de retrait, *Sci. Sol* 2 p85-99.
- THEIS T. L., WEST M. J. (1986). Effects of cyanide complexation on adsorption of trace metals at the surface of goethite, *Environmental Technology Letters*, 7:1-12, p309-318.
- TRUITT R.E., WEBER J.H. (1979) .Influence of fulvic acid on the removal of trace concentrations of cadmium(II), copper(II), and zinc(II) from water by alum coagulation, *Water Research*, Vol13, N° 12, p1171-1177.
- VELI S.,ALYUZ B. (2007) .Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol 149, N°1, p226-233 .
- WANG Y .J ., ZHOU D.M ., SUN R.J., JIA D.A ., ZHU H.W., WANG S.Q. (2007). Zinc adsorption on goethite as affected by glyphosate, *Journal of Hazardous Materials* 151. p179-184.
- WASTNEY M.E., AAMODT R.L., RUMBLE W.F., HENKIN R.I. (1986) .Kinetic analysis of zinc metabolism and its regulation in normal humans. *Am J Physiol*, 251, 2 Pt 2, p398-408.
- WATERS A. (1990). Dissolved air flotation used as primary separation for heavy metal removal. *Filtrat. Sep.* 27, p70-74.
- WEBER W. J., Mc GINLEY P. M., KTZ L. E. (1991).Sorption in subsurface systems concept,models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research*, Vol. 25, p499-528.
- WEEBER, W.J., SMITH, E.H. (1987). Simulation and design models for adsorption processes. *Environ. Sci. Technol.* 21,1040.
- YUCEF L. (2006). Elimination de polluants minéraux des eaux par des procédés physico-chimiques de précipitation et d'adsorption, Thèse de doctorat en Sciences hydrauliques, Université de Biskra, Algérie.
- YUCEF L., ACHOUR S. (2006). Elimination du cadmium, du cuivre et des phosphates des eaux par adsorption sur une bentonite sodique. Séminaire international sur les géosciences au service du développement durable, 26-28 Novembre, Tébessa, Algérie.

- YOUCEF L., OUAKOUAK A., ACHOUR S. (2011). Etude de l'élimination du cuivre des eaux par adsorption. Atelier international : Utilisation et valorisation des ressources en eau pour le développement durable des écosystèmes arides UVREDEA, C.R.S.T.R.A, 13-14 Novembre, Biskra,Algérie.
- ZHANG, Z., FENTER, P., CHENG, L., STURCHIO, N.C., BEDZYK, M.J., PREDOTA, M., BANDURA, A., KUBICKI, J.D., LVOV, S.N., CUMMINGS, P.T., CHIALVO, A.A., RIDLEY, M.K., BENEZETH, P., ANOVITZ, L., PALMER, D.A., MACHESKY, M.L., WESOLOWSKI, D.J.,(2004). Ion adsorption at the rutile–water interface: linking molecular and macroscopic properties.Langmuir 20, 4954–4969.
- ZHANG H., TONG Z., WEI T., TANG Y. (2011). Removal characteristics of Zn(II) from aqueous solution by alkaline Ca-Bentonite, Desalination, N° 276,103-108.
- ZONGO I. (2009). Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation : application au traitement des deux effluents textiles et un effluent simulé de tannerie, p5-31.
- ZOUBOULIS A.I., MATIS K.A., LAZARIDIS N.K., GOLYSHIN P.N. (2003). The use of biosurfactants in flotation: application for the removal of metal ions, Min. Eng. 16, p1231–1236.