

# EFFET DE DIFFERENTS PARAMETRES REACTIONNELS SUR L'ELIMINATION DU ZINC PAR ADSORPTION SUR LA BENTONITE DE MOSTAGHANEM ET SUR LE KAOLIN

## EFFECT OF DIFFERENT REACTION PARAMETERS ON REMOVAL OF ZINC BY ADSORPTION ON BENTONITE OF MOSTAGHANEM AND KAOLIN

MANAL LARAKEB<sup>(1)</sup>, LEILA YUCEF<sup>(1)</sup>, SAMIA ACHOUR<sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface – LARHYSS – Département de Génie civil et d'hydraulique, Université de Biskra, B.P. 145, R.P., Biskra, Algérie  
manel.larakeb@yahoo.fr ; lyoucef2@yahoo.fr ; samia.achour@Larhyss.net

### RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de l'élimination du zinc par adsorption sur la bentonite de Mostaghanem et sur le kaolin et de déterminer l'effet de différents paramètres réactionnels sur le procédé. Les essais ont été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée.

Les résultats de la cinétique d'adsorption ont montré qu'après 20 minutes de contact l'élimination du zinc est maximale avec un rendement égal à 89,8 pour la bentonite de Mostaghanem et après 1 heure pour le kaolin avec un pourcentage de 45,48. L'augmentation de la dose de l'adsorbant (0,5 à 8 g/l) permet d'améliorer le rendement d'élimination du zinc pour une concentration initiale 5 mg/l. L'efficacité de l'élimination du zinc par chaque adsorbant diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc (2 à 20 mg/l). Le pH du milieu influence considérablement sur le taux de rétention du zinc. Les rendements d'élimination du Zn sont intéressants à pH basiques.

Quelque soit le paramètre réactionnel testé, il semble que la bentonite de Mostaghanem est plus efficace que le kaolin testé.

**MOTS CLES:** Zinc, adsorption, bentonite de Mostaghanem, kaolin, paramètres réactionnels.

### ABSTRACT

The aim of this work is to study the possibility of the removal of zinc by adsorption on bentonite of Mostaghanem and kaolin and to determine the effect of various reaction parameters on the process. The tests were made with synthetic solutions of distilled water.

The results of the adsorption kinetics showed that after 20 minutes of contact the removal of zinc is maximum efficiency equal to 89.8 for bentonite of Mostaghanem and after 1 hour for kaolin with a percentage of 45, 48. The increase of the dose of the adsorbent (0,5 to 8 g/l) allows to improve removal efficiency of zinc for an initial concentration of 5 mg/l. The removal of zinc by each adsorbent efficiency decreases with the increase of the initial content of zinc (2 to 20 mg/l). The pH of the medium affects considerably on zinc retention rate. The percent of Zn removal are interesting at basic pH. Whatever the reaction parameter tested, it seems that the bentonite of Mostaghanem is more effective than the tested kaolin.

**KEYWORDS:** Zinc, adsorption, bentonite of Mostaghanem, kaolin, reaction parameters.

### 1 INTRODUCTION

La production des eaux usées industrielles et urbaines, 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 par plusieurs polluants et génère de nombreuses maladies hydriques (OMS, 1989 ; PNUD, 2006).

Parmi ces polluants on trouve les polluants minéraux

comme les métaux lourds dont la masse volumique dépasse 5g/cm<sup>3</sup>. 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). Ils 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.

Le zinc 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. Trop de zinc peut provoquer des problèmes de santé, comme des crampes d'estomac, des irritations de la peau, des vomissements, des nausées et de l'anémie. L'OMS a fixé une teneur limite d'approvisionnement à 5 mg/l (OMS, 2004).

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 donné une idée sur ce danger de pollution. Il 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).

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour éliminer le zinc comme la filtration sur membrane (ultrafiltration, osmose inverse, nanofiltration, électrodialyse), la précipitation chimique, l'échange d'ions et la méthode électrochimique (Degrémont, 1989). L'adsorption sur les argiles a aussi prouvé son efficacité. Comme dans le cas de l'utilisation de la bentonite (Abdelouahab et al, 1987 ; Ferhat, 2012, Zhang et al, 2011 ; Sen et Gomez, 2011) ou du Kaolin (Shahwan et al, 2005 ; Arias et Sen, 2009).

Ainsi, l'objectif de ce travail est d'étudier l'efficacité d'une bentonite algérienne (bentonite de Mostaghanem) et du kaolin pour l'élimination du zinc en solutions synthétiques d'eau distillée.

Plusieurs paramètres réactionnels ont été testés pour optimiser le procédé comme le temps d'agitation, l'effet de la dose de l'adsorbant, de la teneur initiale en zinc et l'effet du pH.

## 2 MATERIEL ET METHODES

### 2.1 Solution mère du zinc

Le sel utilisé est le sulfate de zinc (ZnSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O). Une solution mère de zinc à 1000 mg/l a été préparée dans l'eau distillée et conservée à l'abri de la lumière. Ensuite, nous diluons dans des proportions différentes pour préparer des solutions de concentrations plus faibles utilisées dans le cadre des essais.

### 2.2 Adsorbants utilisés

Les deux argiles utilisées comme adsorbants dans cette étude sont :

- La bentonite : provenant des gisements de M'Zila (Mostaghanem). C'est une bentonite calcique de surface spécifique égale à 65 m<sup>2</sup>/g.
- Le kaolin (Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>) : c'est un produit Aldrich de surface spécifique 19,8 m<sup>2</sup>/g.

### 2.3 Dosage du zinc

Les concentrations du zinc dans les échantillons d'eau sont déterminées à partir d'un spectrophotomètre à absorption atomique à flamme de type A.A-6200 de marque Shimadzu. à une longueur d'onde  $\lambda = 213.86$  nm.

### 2.4 Mesure du pH

Pour la mesure du pH des échantillons d'eau, nous avons utilisé un pH mètre HANNA pH 210 muni d'une électrode combinée pour la mesure du pH. L'appareil est étalonné avant chaque série de mesure par utilisation de deux solutions tampons de pH 4,01 et 9,18.

### 2.5 Description des essais d'adsorption

Les essais d'élimination du zinc ont été réalisés en discontinu sur un agitateur magnétique par mise en contact d'une solution synthétique de zinc avec une masse constante de l'adsorbant. La séparation solide/liquide de l'échantillon prélevé est réalisée par filtration sous vide à l'aide d'une membrane à 0,45  $\mu$ m de porosité. Pour chaque échantillon filtré on a mesuré le pH et la teneur du zinc résiduel.

Différents essais ont été effectués permettant d'examiner l'influence de certains paramètres sur l'élimination du zinc sur chaque adsorbant tels que le temps d'agitation (0 à 6 heures), la teneur initiale en Zn<sup>2+</sup> (2 à 20 mg/l), la dose de l'adsorbant (0,5 à 8 g/l) ainsi que le pH de traitement (4 à 9). 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.

## 3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

### 3.1 Cinétique d'adsorption

Nous avons suivi l'évolution des rendements d'élimination du zinc en fonction du temps de contact (0 minutes à 6 heures) pour les solutions synthétiques d'eau distillée contenant initialement 5 mg/l de zinc. La dose de chaque adsorbant introduit est de 1g/l.

Les résultats obtenus (figure 1) montrent que le rendement

d'élimination du zinc varie avec le temps d'agitation. On obtient un maximum d'efficacité (89,8 %) au bout de 20 minutes pour la bentonite Mostaghanem. La valeur maximale d'élimination du zinc (45,48%) correspond à une heure d'agitation en utilisant le kaolin comme adsorbant.

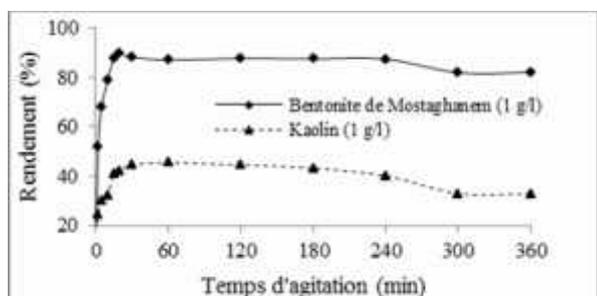


Figure 1: Cinétique d'adsorption du zinc (5mg/l) sur la bentonite de Mostaghanem et sur le kaolin.

Nous pouvons distinguer deux étapes au cours de la cinétique d'adsorption du zinc pour les deux argiles. Au cours de la première étape, une augmentation rapide jusqu'à environ 15 minute pour la bentonite et le kaolin, ceci s'explique par une fixation rapide des ions de zinc sur la surface des deux argiles, c'est l'étape de transfert de masse externe.

La deuxième étape de la cinétique montre une augmentation plus lente du rendement d'élimination jusqu'au temps d'équilibre, au-delà de ce temps, la concentration résiduelle du zinc diminue progressivement.

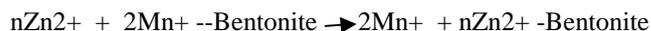
Selon l'étude de Ferhat (2012) sur la co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, au bout de 20 minutes de contact seulement le taux d'élimination du Zn est presque totale dépassant les 99% avec une capacité d'adsorption correspondant à 26,4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

L'étude de Arias et al (2009) indique clairement que l'adsorption d'ion métallique de zinc (Zn<sup>2+</sup>) 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.

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<sup>2+</sup> avec 1 g/l de l'adsorbant et en ajustant le pH à 6,5. Les résultats ont montrés 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 (2004) suppose que les mécanismes d'adsorption inclus l'échange d'ion (réaction et fixation). Une réaction

entre le Zn<sup>2+</sup> 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.

### 3.2 Effet de la dose de l'adsorbant

Au cours de cette étape, on a fait varier la dose de l'adsorbant de 0,5 à 8g/l, pour une teneur initiale en zinc de 5 mg/l et pendant 20 minutes d'agitation pour la bentonite de Mostaghanem et 1 heure pour le kaolin.

Les résultats obtenus montrent que les rendements d'élimination du zinc augmentent avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant introduit (figure 2).

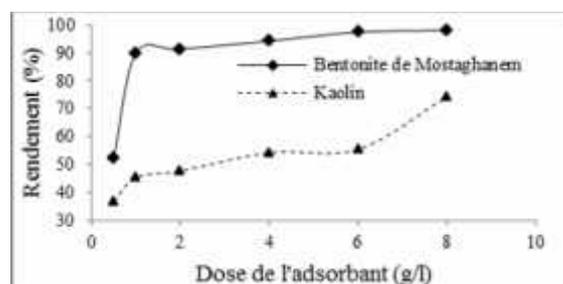


Figure 2: Effet de la dose de l'argile sur l'adsorption du zinc (5 mg/l)

Cette amélioration des rendements peut être justifiée par le fait que l'augmentation de la dose de l'adsorbant permet d'avoir en plus des sites d'adsorption des ions zinc.

La même constatation a été faite par certains auteurs.

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.

### 3.3 Effet de la teneur initiale en zinc

Après avoir fixé la masse de l'adsorbant à 1g/l, et faire varier la concentration en zinc de 2 à 20mg/l. Les solutions ont été agitées pendant un temps d'équilibre de 20 min pour la bentonite et 1 heure pour le kaolin.

Selon les résultats présentés sur la figure 3, nous pouvons constater que les deux courbes représentent la même allure. L'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la teneur initiale en zinc.

La diminution des rendements pourraient être due à la saturation des sites d'adsorption à la surface de chaque argile.

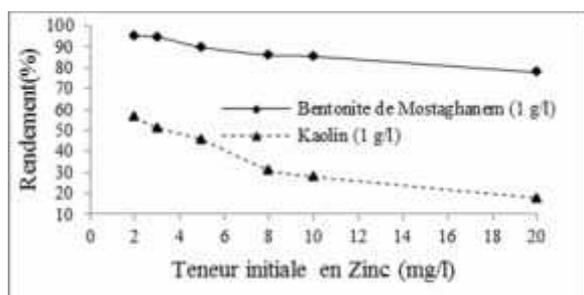


Figure 3: Effet de la teneur initiale en zinc (bentonite de : temps d'agitation=20min ; kaolin : temps d'agitation =1 heure)

La même observation a été faite par Zhang et al (2011) 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.

Grâce à un ajustement par la méthode des moindres carrés, nous avons obtenus pour les lois de Freundlich et de Langmuir et pour chaque adsorbant testé des droites avec des coefficients de corrélation très satisfaisants (figure 4).

Les capacités ultimes d'adsorption de Langmuir rejoint l'évolution des rendements obtenus. Elles sont de 10,75 mg/g pour la bentonite et de 3,70 mg/g pour le kaolin (Tableau 1).

Rappelons que les formes linéarisées de ces lois s'expriment par :

$$\text{Lois de Freundlich : } \log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$$

$$\text{Lois de Langmuir: } \frac{m}{x} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \times b} \times \frac{1}{C_e}$$

$C_e$  : la concentration de zinc à l'équilibre (mg/l).

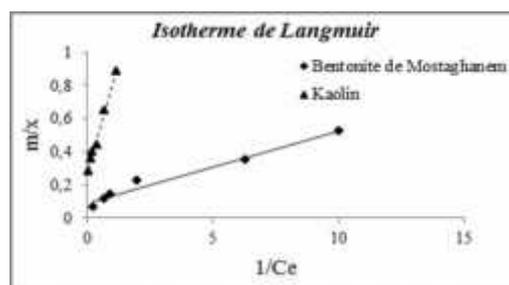
$x = (C_0 - C_e)$  : la quantité de zinc fixée (mg/l).

$m$  : la masse d'adsorbant (g).

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

$k, n, b$  : sont des constantes d'adsorption.

a)



b)

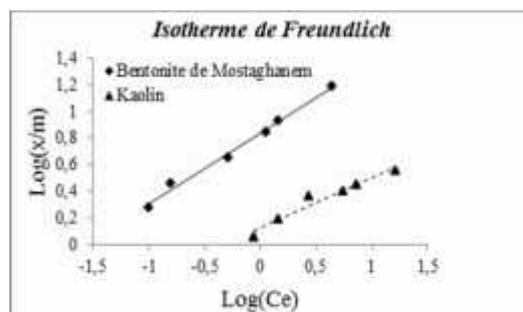


Figure 4 : Formes linéaires des isothermes de Langmuir (a) et de Freundlich (b) pour l'adsorption du zinc sur la bentonite de Mostaghanem et sur le kaolin.

Tableau 1: Constantes des modèles d'adsorption de Freundlich et de Langmuir pour la bentonite et pour le kaolin

Adso rbant utilis é	Freundlich		$(R^2)$	Langmuir		$(R^2)$
	n	k		$q_m$ (mg/g)	b (l/mg)	
<b>Bent onite</b>	1,87	6,81	0,99	10,75	2,16	0,97
<b>Kaoli n</b>	2,65	1,32	0,95	3,70	0,50	0,99

### 3.4 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, 8,9 et est maintenu constant durant les 20 minutes et durant 1 heure d'agitation pour la bentonite et pour le kaolin respectivement, en utilisant les solutions de NaOH et HCl à 0,1N. Les résultats des essais (figure 5) montrent une augmentation systématique du taux d'adsorption quand le pH augmente. Pour la bentonite de

Mostaganem 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 86,3 %.

Même pour le kaolin on remarque que les meilleurs rendements sont obtenus à pH basiques. Au pH égal à 9 le taux d'élimination atteint 81,4%.

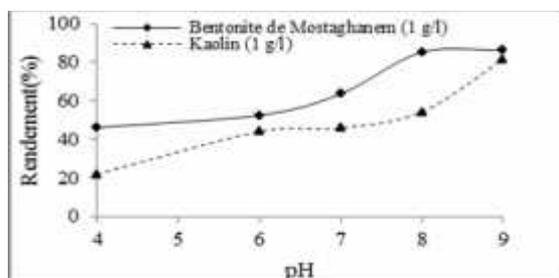


Figure 5: Effet du pH sur l'élimination de zinc (5 mg/l) par adsorption sur la bentonite et sur le kaolin

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

Sen et Gomez (2011) ont confirmés qu'il y a une augmentation du rendement d'élimination du zinc sur la bentonite naturelle avec l'augmentation du pH.

Selon Abollino et al (2003) 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 formes 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 pH < 2 peuvent être dus à l'augmentation de la compétition pour les sites d'adsorption entre H<sup>+</sup> et Zn<sup>2+</sup>. En augmentant le pH, le nombre de sites à charges négatives augmente ce qui facilite l'adsorption de plus d'ions Zn<sup>2+</sup>. A pH > 7, la précipitation de Zn(OH)<sub>2</sub> joue le rôle principal dans l'élimination du Zn<sup>2+</sup>.

#### 4 CONCLUSION

Ce travail a permis d'étudier l'effet de différents paramètres réactionnels sur l'élimination du zinc par adsorption sur la bentonite de Mostaghanem et sur le kaolin. Les essais ont été réalisés en solutions synthétiques d'eau distillée.

De l'ensemble des résultats obtenus, on a pu conclure que :

- Le temps d'équilibre pour la bentonite de Mostaghanem est atteint au bout de 20 minutes d'agitation et d'une heure pour le kaolin.

- L'efficacité d'élimination du Zn est améliorée avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant.
- L'élimination du zinc par adsorption sur la bentonite ou sur le kaolin est plus efficace pour les eaux à faible concentration en zinc. Car l'efficacité du traitement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en zinc (2 à 20 mg/l).
- L'adsorption du zinc est influencée par le pH pour les deux adsorbants, les meilleurs rendements ont été obtenus en milieux basiques.

D'après les résultats de cette étude, la bentonite de Mostaghanem présente un pouvoir adsorbant important par rapport au kaolin pour l'élimination du zinc.

#### REFERENCES

- [1] ABDELOUAHAB C., AIT AMAR H., OBRETENOV 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 Internationale des Science de l'eau, Vol 3, n° 2, 33 - 40.
- [2] ABOLLINO O., ACETO M., MALANDRINO M., SARZANINI C., MENTASTI E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, Wat. Res, n°37, 1619-1627.
- [3] ARIAS F., SEN T.K. (2009). Removal of zinc metal ion (Zn<sup>2+</sup>) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study, Revue Source Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, n° 348, 100-108.
- [4] BERNARD M. (1994). Cours de chimie minérale, 2ème édition DUNOD, Paris.
- [5] BRADL H.B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. J.Colloid Interface Sci., n° 277, 1-18.
- [6] DEGREMONT.(1989). Mémento technique de l'eau, 9ème Ed., Ed, Lavoisier, Paris.
- [7] DERRADJI F., KHERICIN., CARUBA R., ROMEO M. (2003). Évaluation de la pollution chimique par le zinc et le fer de la nappe profonde des graviers d'Annaba (Nord-Est d'Algérie), Cahiers de l'ASEES, Vol 8, n° 1, 35-42.
- [8] FERHAT M. (2012) .Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculant minéral et biologique, Mémoire de Magister en chimie, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou. 120p.
- [9] GAAGAI A., BENCHAIIBA L. (2012). Eude 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.

- [10] 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, 319-325.
- [11] O.M.S.(2004).Guidelines for drinking-water quality, third edition, Volume 1–Recommendation, Geneva.
- [12] OMS, (1989). 'Rapport Annuel sur la Santé dans le Monde', Genève.
- [13] 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.
- [14] SEN T.K, GOMEZ D.(2011). Adsorption of Zinc (Zn<sup>2+</sup>) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination*, n° 267, 286-294.
- [15] 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, 209-218.
- [16] 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.