

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN



FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

## MÉMOIRE

*En vue de l'obtention du*

### DIPLOME DE MAGISTER

*Spécialité : Chimie*

*Option : Chimie Inorganique et Environnement*

*Thème*

## ELIMINATION DES METAUX LOURDS EN SOLUTION AQUEUSE PAR DES ARGILES ALGERIENNES

**Présentée par : Melle TIZAOUI Khadidja**

*Soutenue le 27 Octobre 2013 devant le jury composé de :*

<b>Président</b>	Mr MAKHOUKHI Benamar	Maître de Conférences à L'université de Tlemcen
<b>Examineurs</b>	Mme MOKHTARI Malika	Professeur à L'université de Tlemcen
	Mr ABDERRAHIM Omar	Maître de Conférences à L'université de Tlemcen
<b>Rapporteur</b>	Mr BENGUELLA Belkacem	Maître de Conférences à L'université de Tlemcen

ANNEE UNIVERSITERE 2012-2013

# Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'Université Abou Bekr BELKAID. Il a été dirigé par Monsieur **Belkacem BENGUELLA**, Maître de Conférences à l'université de Tlemcen à qui, J'adresse ma profonde reconnaissance pour son aide et son soutien, qu'il m'a apporté en vue de concrétiser ce travail.

Mes vifs remerciements s'adressent à Monsieur **Benamar MAKHOUKHI**, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette mémoire.

Ma gratitude va à Madame **Malika MOKHTARI**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir acceptée de participer à ce jury et pour son aide ainsi que ses conseils apportés.

De même je tiens à remercier Monsieur **Omar ABDEERAHIM**, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour avoir pris part à ce jury et pour son aide ainsi que ses conseils apportés.

Que Monsieur **Chaouki SELLES**, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour son aide, ses conseils, je tiens à lui exprimer ma sincère reconnaissance pour les encouragements, qu'il m'a toujours réservés.

Je remercie également tous les collègues et amis du Laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE), Laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique (LCSCO) et laboratoire de génie civil pour leurs contributions.

Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

# Dédicace

*A mes parents qui ont toujours veillé sur moi,*

*A mes neveux "Jawed et Faress "*

*A toute ma famille*

*A tous ceux qui me sont chers....*

# SOMMAIRE

## Liste des tableaux

## Liste des figures

## INTRODUCTION GENERALE ..... 1

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur les argiles .....	3
I.1 Introduction.....	3
I.2 Définition .....	3
I.3 Domaine d'études .....	4
I.4 Argile et environnement .....	5
I.5 Propriétés des argiles .....	8
I.6 Structure cristalline des argiles .....	8
I.7 Classification des minéraux argileux .....	9
I.8. Propriétés des minéraux argileux .....	11
I.8.1 Degré d'hydratation .....	11
I.8.2 Capacité d'échange cationique .....	11
I.8.3 Charge des surfaces argileuses .....	11
I.8.4 Surface spécifique des argiles .....	12
II Les métaux lourds.....	13
II.1 Définition .....	13
II.2 Origines Naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement .....	15
II.2.1 Les sources naturelles .....	15
II.2.2 Les sources anthropiques .....	16
II.3.Toxicité des métaux lourds .....	17
II.4 Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme .....	17
II.4.1 Effets sur l'environnement .....	18
II.4.2 Effets sur l'homme .....	18
II.5 Situation de Tlemcen vis-à-vis de la pollution des eaux par des métaux lourds .....	19
II.6 Les normes en vigueur .....	20
II.7 Caractéristiques générales des métaux lourds .....	21
II.7.1 Le plomb .....	21
II.7.1.1 Toxicité .....	21

II.7.1.2.Utilisations.....	22
II.7.2 Le cuivre .....	22
II.7.2.1Toxicité.....	22
II.7.2.2 Utilisations .....	23
II.7.3 Le zinc .....	23
II.7.3.1 Toxicité.....	23
II.7.3.2 Utilisations .....	23
II.8 Techniques de dépollution des métaux lourds .....	24
III Etude des mécanismes d'interaction .....	25
III.1.Adsorption. ....	25
III.1.1 Généralité .....	25
III.1.2 Types d'adsorption.....	26
III.1.2.1 Physisorption .....	26
III.1.2.2 chimisorption .....	27
III.1.3 Différents types d'adsorbants .....	27
III.1.4 Application.....	28
III.1.5 Cinétique d'adsorption .....	28
III.1.6 Application Thermodynamique d'adsorption .....	29
III.1.4 Facteurs affectant l'adsorption .....	29
Références Bibliographiques .....	31

## **CHAPITRE II : CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES ARGILES ETUDIEES**

I. Introduction.....	36
II.1. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X.....	36
II.1.1 Principe.....	36
II.2 Analyse Granulométrique .....	38
II.3 Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX).....	39
II.4 Analyse par Spectroscopie infra-rouge .....	43
II.5 Microscopie électronique à balayage .....	45
II.6 Présentation des résultats physico-chimique des argiles étudiées .....	47
Références Bibliographiques .....	48

## **CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE**

III. Introduction.....	50
III.1 Adsorbant utilisé .....	50
III.2 Métaux utilisé.....	50
III.3 Préparation des solutions .....	50
III.4 Techniques d'analyses .....	50
III.4.1. Test en BATCH .....	50
III.4.1.1. Etudes cinétiques d'adsorption des métaux lourds par l'argile marneuse et l'argile de Djabel Dabbeh en système fermé (statique) .....	51
III.4.1.1.1. Cinétique d'adsorption.....	51
III.4.2 Méthode spectrophotométrie d'absorption atomique.....	52
III.4.2.1.Principe .....	53
III.5 Résultats et discussions.....	58
III.5.1 Cinétiques d'adsorption des métaux lourds sur les argiles étudiées .....	58
III.5.1.1 Effet du temps de contact .....	58
III.5.1.2 Détermination des constantes de vitesse .....	63
III.5.1.3. Effet de la température sur l'élimination des métaux lourds par les argiles étudiées .....	68
III.5.1.4. Détermination des paramètres thermodynamiques .....	74
III.5.1.5. Effet de pH .....	76
III.5.1.6. Effet de la vitesse d'agitation .....	80
Références Bibliographiques .....	83
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>84</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>85</b>

## LISTE DES TABLEAUX

### Tableaux du Chapitre I:

<b>Tableau 1:</b> La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.....	10
<b>Tableau 2 :</b> Classification périodique des éléments .....	13
<b>Tableau 3 :</b> Sites de fixation des métaux d'après Nieboer et Richardson .....	14
<b>Tableau 4 :</b> Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement.....	16
<b>Tableau 5:</b> Effets néfastes de certains métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux .....	19
<b>Tableau 6 :</b> Normes de rejet d'effluent en Algérie .....	20
<b>Tableau 7 :</b> Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de la CEE .....	21
<b>Tableau 8 :</b> Propriétés physico-chimiques des métaux.....	24

### Tableaux du Chapitre II:

<b>Tableau 1:</b> composition chimique des argiles étudiées.....	37
<b>Tableau 2 :</b> Analyse granulométrique des argiles étudiées. ....	39
<b>Tableau 3 :</b> Les résultats des distances interfoliaires $d_{001}$ (Å) des argiles utilisées.....	42
<b>Tableau 4 :</b> Distance interréticulaires (Å) des pics caractéristiques des différents minéraux présents dans l'argile de Djebel Debbagh.....	42
<b>Tableau 5 :</b> Les principales bandes d'absorption IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) des argiles étudiées.....	45
<b>Tableau 6:</b> pourcentage massique des éléments présents à la surface de l'échantillon.....	47
<b>Tableau 7 :</b> Identification physique et chimique des argiles étudiées .....	47

### Tableaux du Chapitre III:

<b>Tableau 1:</b> Solution d'étalonnage des métaux lourds.....	55
<b>Tableau 2 :</b> Résultats obtenus à l'équilibre .....	60
<b>Tableau 3:</b> la variation des pH.....	61
<b>Tableau 4:</b> constantes de vitesse du premier ordre .....	64
<b>Tableau 5 :</b> Constantes des vitesses du pseudo second ordre.....	66
<b>Tableau 6 :</b> Constantes des vitesses du second ordre.....	67
<b>Tableau 7:</b> Comparaison de la quantité absorbée des différents métaux à l'équilibre par les argiles étudiées entre l'expérience et les modèles utilisés .....	68

<b>Tableau 8 :</b> Quantités adsorbée des métaux lourds à 10 et 50°C .....	73
<b>Tableau 9 :</b> paramètres thermodynamiques de l'adsorption des métaux lourds par les argiles étudiées.....	75

## LISTE DES FIGURES

### Figures du Chapitre I:

Figure 1 : Domaines d'études des argiles.....	5
Figure 2 : Rôle des argiles dans l'environnement.....	6
Figure 3 : Adsorption et absorption .....	7
Figure 4 : Rôle des argiles dans la migration des éléments traces: processus d'adsorption.....	7
Figure 5 : Transport des éléments traces par les colloïdes.....	8
Figure 6: Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.....	9
Figure 7 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide.....	26

### Figures du Chapitre II:

Figure 1 : Diffractogrammes des rayons X des argiles utilisées .....	41
Figure 2 : Spectres infra rouge des argiles utilisées.....	43
Figure 3 : Courbe caractéristique des éléments présents à la surface de l'échantillon.....	46

### Figures du Chapitre III:

Figure 1 : Courbes d'étalonnage de plomb.....	55
Figure 2 : Courbes d'étalonnage de cuivre.....	56
Figure 3 : Courbes d'étalonnage de zinc.....	56
Figure 4 : Cinétiques d'adsorption du Pb(II) sur les Argiles étudiées.....	58
Figure 5 : Cinétiques d'adsorption du Cu(II) sur les Argiles étudiées. ....	59
Figure 6 : Cinétiques d'adsorption du Zn(II) sur les Argiles étudiées.....	59
Figure 7 : Evolution du pH des métaux lourds en présence de l'argile marneuse. ....	60
Figure 8 : Evolution du pH des métaux lourds en présence de l'argile Djabel Dabbegh.....	60
Figure 9 : Evaluation du pH de l'eau distillée en présence de l'argile marneuse et argile de Djabel Dabbegh.....	62
Figure 10 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux lourds par l'argile Marneuse .....	63
Figure 11 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux lourds par l'argile Djabel Dabbegh.....	64

<b>Figure 12:</b> Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux lourds par l'argile marneuse. ....	65
<b>Figure 13:</b> Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux lourds par l'argile Djabel Dabbegh.....	65
<b>Figure 14 :</b> Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux lourds par l'argile marneuse.....	66
<b>Figure 15:</b> Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux lourds par l'argile Djabel Dabbegh .....	67
<b>Figure 16 :</b> Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile Marneuse .....	69
<b>Figure 17 :</b> Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) Par l'argile Djabel Dabbegh.....	70
<b>Figure 18</b> Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) Par l'argile Marneuse.....	70
<b>Figure 19 :</b> Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) Par l'argile Djabel Dabbegh. ....	71
<b>Figure 20 :</b> Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) Par l'argile Marneuse.....	71
<b>Figure 21 :</b> Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) Par l'argile Djabel Dabbegh.....	72
<b>Figure 22 :</b> Effet de température sur la quantité d'adsorption des métaux lourds à l'équilibre par l'argile Marneuse.....	72
<b>Figure 23 :</b> Effet de température sur la quantité d'adsorption des métaux lourds à l'équilibre par l'argile Djabel Dabbegh.....	73
<b>Figure 24 :</b> Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption des métaux lourds par l'argile marneuse.....	74
<b>Figure 25 :</b> Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption des métaux lourds par l'argile Djabel Dabbegh.....	75
<b>Figure 26 :</b> Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile Marneuse.....	77
<b>Figure 27</b> Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile Djabel Dabbegh.....	78
<b>Figure 28:</b> Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) par l'argile Marneuse.....	78

<b>Figure 29</b> : Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) par l'argile Djabel Dabbegh. .....	79
<b>Figure 30</b> : Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) par l'argile Marneuse.....	79
<b>Figure 31</b> : Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) par l'argile Djabel Dabbegh.....	80
<b>Figure 32</b> : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile Marneuse.....	81
<b>Figure 33</b> : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile Djabel Dabbegh.....	81
<b>Figure 34</b> : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) par l'argile Marneuse.....	82
<b>Figure 35</b> : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) par l'argile Djabel Dabbegh.....	82
<b>Figure 36</b> : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) par l'argile Marneuse.....	83
<b>Figure 37</b> : Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) par l'argile Djabel Dabbegh.....	83

INTRODUCTION  
GENERALE



## **Introduction Générale**

L'eau est l'élément indispensable à tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel. Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie, les tanneries etc. produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés de traitement spécifiques.

Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

En effet un grand nombre de techniques de traitement des eaux usées, domestiques ou industrielles, existent. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et incluent à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, etc...

Parmi ces techniques l'adsorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Par exemple, elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains métaux lourds véhiculés par certains effluents industriels. Cependant la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépendent d'une façon prépondérante de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

Dans ce contexte, notre étude est orientée vers l'utilisation des supports solides naturelle de type argile (argile marneuse et argile de Djabel Debbagh) dans le domaine de traitement des eaux métallifères.

Ce travail est constitué de deux parties :

La première partie est une synthèse bibliographique concernant les métaux lourds, les argiles, les procédés de dépollution.

La deuxième partie est expérimentale comporte les points suivants :

- Une étude physico-chimique des supports solides étudiés, qui permet d'avoir des informations sur ses différentes caractéristiques,
- Une application des procédés de dépollution (des essais d'adsorption en batch sur les deux supports étudiés mises en contact avec des solutions métalliques contenant du plomb, du cuivre et du zinc).
- Des modèles cinétiques basés sur des équations mathématiques sont appliqués pour ajuster les données expérimentales.

Nous avons terminé cette étude par une conclusion qui a marqué les grandes lignes de nos résultats et quelques perspectives que nous avons jugé nécessaires à réaliser.

CHAPITRE I  
ETUDE  
BIBLIOGRAPHIQUE



## **I. Généralités sur les argiles**

### **I.1. Introduction**

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom[1].

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 4 micromètres quelque soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l'origine de l'altération par l'eau des autres silicates, mis à part le quartz. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille [2].

Tous les minéraux argileux ne sont pas des phyllosilicates (quartz, feldspath), ni même des silicates (oxydes) [3]. Les argiles sont généralement cristallisées, même si des argiles amorphes existent (allophanes dans les sols développés sur substrat volcanique ou andosols).

On trouve les minéraux argileux très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques. Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions de définitions. Par exemple, Eslinger et Peaver[4] définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine < 2 microns des roches et des sols. Par contre, en (1989) Weaver regroupe tous les minéraux phyllosilicatés sans aucune connotation de taille et propose d'utiliser le terme de "physils" pour éviter les confusions[5].

### **I.2. Définition**

Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes et les argiles bitumeuses[1].

Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (< 2 µm) [6].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par :

- Leur abondance dans la nature,
- L'importance des surfaces qu'elles développent,
- La présence de charges électriques sur ces surfaces,
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de :

- \* Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- \* Minéraux ferrifères : l'hématite  $Fe_2O_3$ , la magnétite  $Fe_3O_4$ .
- \* Carbonates : la calcite  $CaCO_3$ , la dolomite  $CaMg(CO_3)_2$ .
- \* Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite  $Al(OH)_3$ .
- \* Matières organiques[7].

### **I.3. Domaines d'études**

Selon sa variété, l'argile se révèle être un minéral très utile. On peut ainsi faire des tuiles et briques, des poteries en jouant sur sa capacité de modelage une fois mélangé à l'eau. L'argile sert aussi à la fabrication du ciment. Les argiles apportent aux géologues des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...). Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation). Les ingénieurs en génie civile s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction). Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants (Figure I.1).

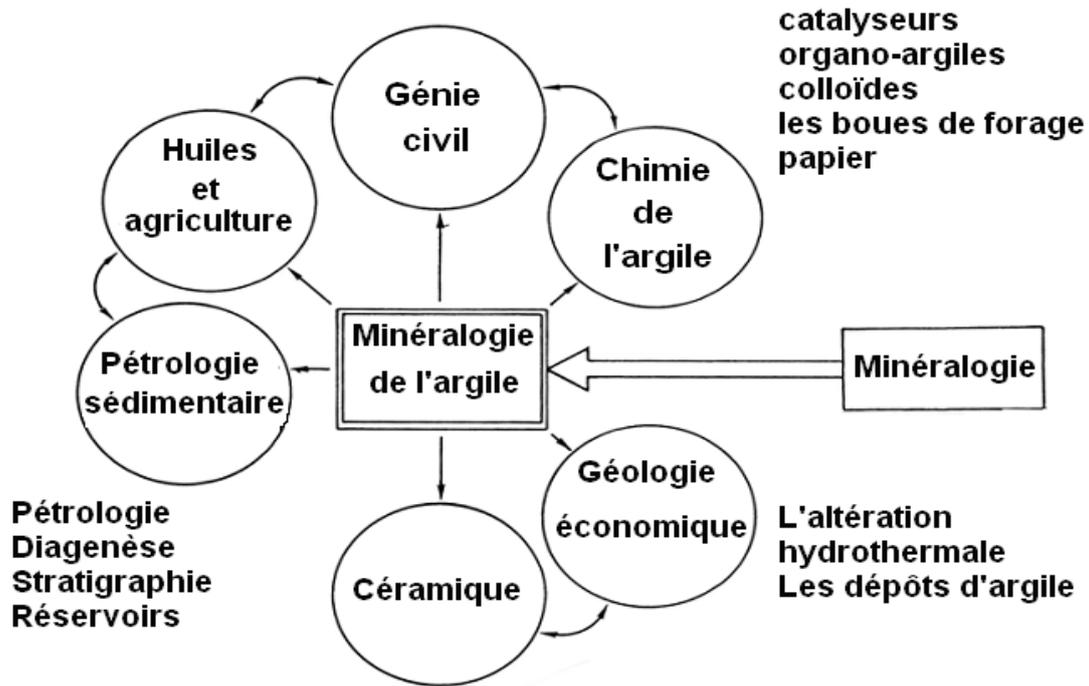
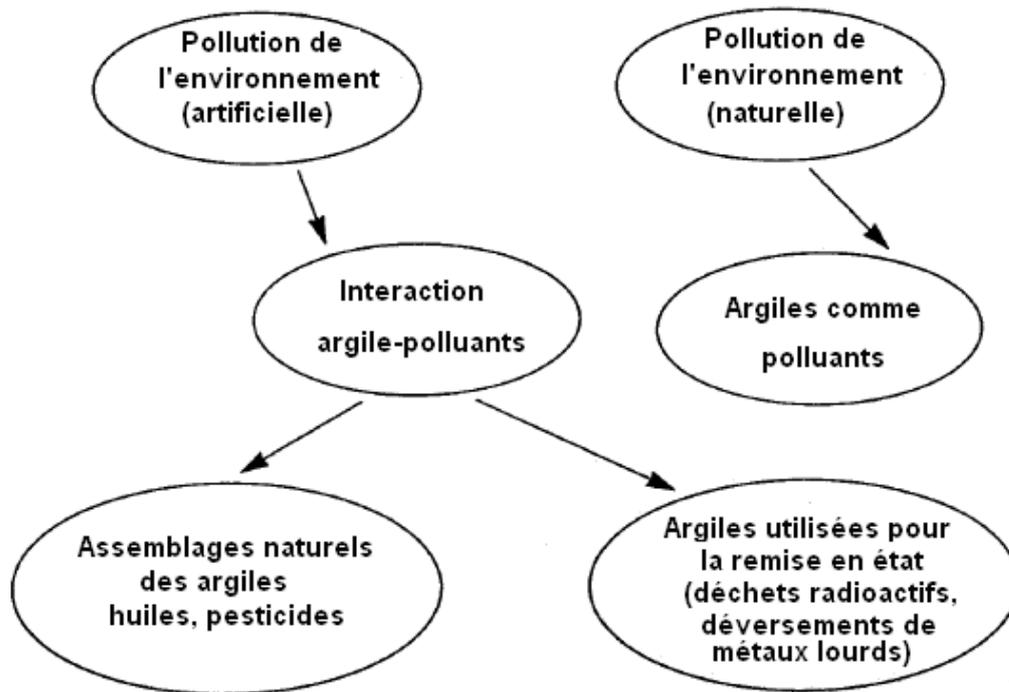


Figure I.1: Domaines d'études des argiles.

#### I.4. Argiles et environnement

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important dans divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement (figure I.2):

- rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (exemple. rétention du Cs137 après l'accident de Tchernobyl) ;
- rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols comme un support solide;
- rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.



**Figure I.2** : Rôle des argiles dans l'environnement.

Suite aux propriétés d'adsorption et d'absorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo-minéraux (figure I.3), ils interviennent dans l'élimination des éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du polluant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes. L'adsorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'absorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. La surface argileuse, étant chargée négativement, est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, qui constituent la charge diffuse ou couche de Gouy.

S'il s'agit d'une adsorption spécifique, cas où les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles, la couche de Gouy devient chargée négativement puisque la couche incorpore des ions. (Figure I.4)

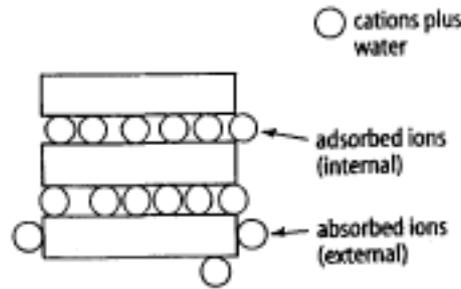


Figure I.3 : Adsorption et absorption.

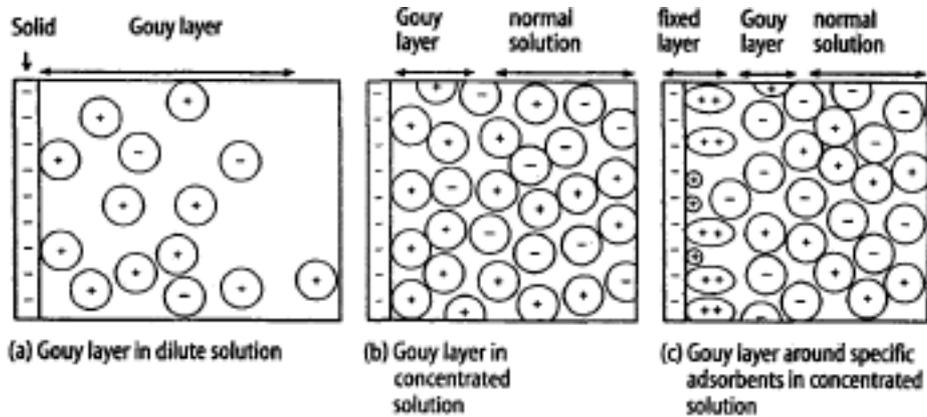


Figure I.4 : Rôle des argiles dans la migration des éléments traces: processus d'adsorption.

La figure I.5 montre que le cation métallique garde sa sphère d'hydratation et n'est pas en contact direct avec la surface de l'argile puisque les molécules d'eau et les groupements hydroxyles ne forment pas de liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygènes de la surface de l'argile. Le cation métallique se rapproche donc de l'argile, la liaison devient plus forte vu la perte de la sphère d'hydratation. La réversibilité du processus dépend d'un cation à un autre (taille, charge, degré d'hydratation) et de la nature du minéral et des conditions environnementales. Les propriétés d'adsorption varient selon la nature de l'argile, en particulier selon la capacité d'échange cationique [8].

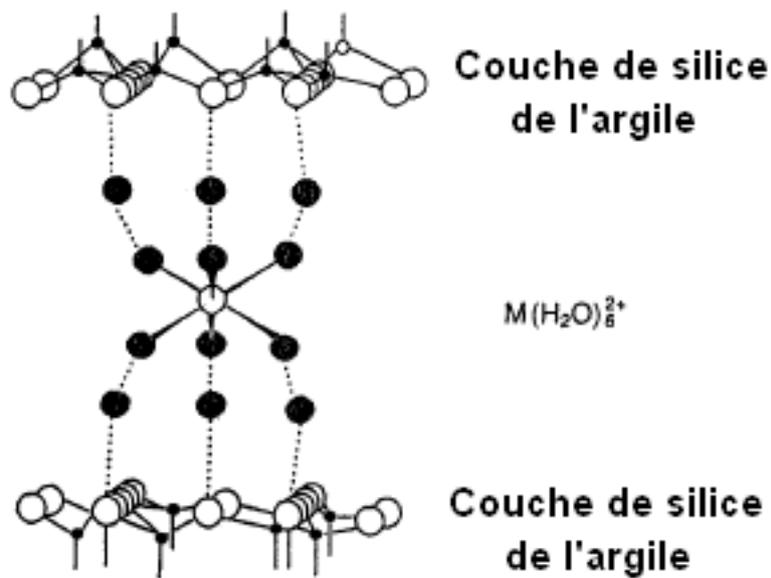


Figure I.5 : Transport des éléments traces par les colloïdes.

### I.5. Propriétés des argiles

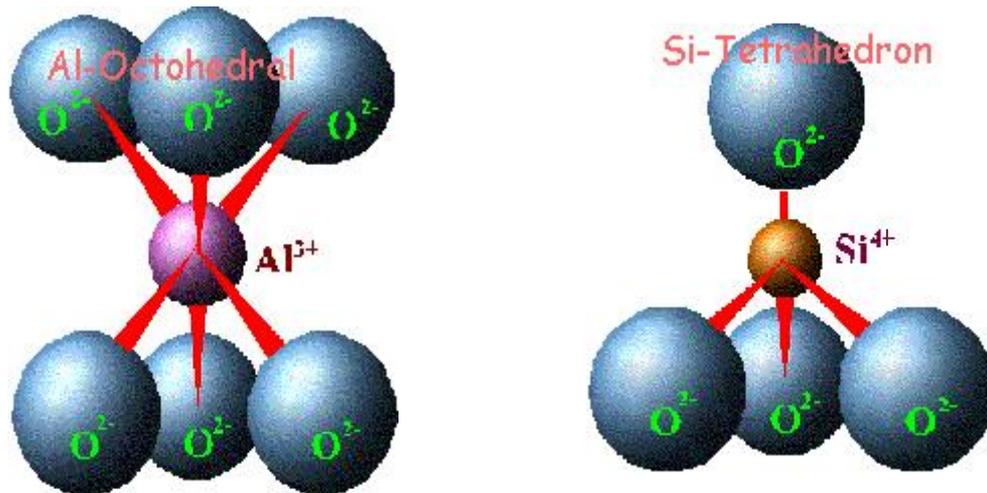
Les propriétés des argiles sont [9,10,11]:

- Les argiles avec leurs faibles tailles confèrent une forte réactivité chimique et physique ainsi qu'une importante surface de contact.
- Les argiles sont des minéraux aluminosilicatés appartenant à la famille des phyllosilicates dont l'unité de base est le feuillet.
- La présence des sels minéraux rend l'argile fortement sensible aux molécules polaires d'eau. Cette sensibilité se traduit par le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques.
- Les argiles ont des propriétés chimiques du fluide hydratant.

### I.6. Structure cristalline des argiles

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxyles, constituent le réseau cristallin fondamental.

Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres constitue une couche correspondante.



**Figure I.6:** Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.

La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Cet espace interfoliaire peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace interfoliaire et être remplacés par d'autres cations [7].

### I.7. Classification des minéraux argileux

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) [12] et plus tard, ceux de Pédro [13], ont permis d'aboutir à une classification des argiles (Tableau 1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants: la structure et l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

- ❖ Les minéraux de type 1.1 (feuillet à deux couches ou série Te.Oc) : appelés aussi série à 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.
- ❖ Les minéraux de type 2.1 (feuillet à trois couches ou série Te.Oc.Te) : appelés aussi série à 10 Å. Les feuillets comportent une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses) ; l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å. Cette série se divise en deux groupes :
  - a) Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas  $d = 10 \text{ \AA}$  avec des cations  $K^+$  dans l'espace interfoliaire.

b) Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec  $d = 15 \text{ \AA}$ .

- ❖ Les minéraux de type 2.1.1 (feuillelet à quatre couches ou série Te. Oc. Te. Oc) : appelés aussi série à  $14 \text{ \AA}$  ; ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques avec un espace interfoliaire constitué par une couche octaédrique et correspondent au groupe de la chlorite  $d = 14 \text{ \AA}$ .
- ❖ Minéraux interstratifiés: un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillelets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives. Un minéral interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des feuillelets est aléatoire.

**Tableau I.1** : La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces[7].

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdre O = couche d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites  Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T  ↑ H <sub>2</sub> O , cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O

### I.8. Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillelet et à leur charge variable

### **I.8.1. Degré d'hydratation**

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de l'espace interfoliaire en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes qui constituent ainsi une réserve d'eau facilement échangeable. Les smectites et les vermiculites offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses

### **I.8.2. Capacité d'échange cationique**

Les minéraux argileux peuvent avoir des charges variables induites par des substitutions isomorphiques, pouvant être tétraédrique ( $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ ) ou octaédrique ( $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou bien  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Li}^{+}$ ), créant un déficit de charges positives au sein du cristal. Ce déficit de charges positives au sein de la structure des argiles est compensé par la présence des cations interfoliaires (exp :  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,...) liés électrostatiquement aux feuillets, généralement en surface. Ces faibles liaisons permettent à ces cations présents dans le minéral argileux de s'échanger avec les cations de la solution externe. La concentration en cations échangeables est dite capacité d'échange cationique, souvent mesurée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile

### **I.8.3. Charge des surfaces argileuses**

La charge des surfaces argileuses est connue par les travaux de Brindley[14] et Bailey[15] . Cette charge est variable et dépend de la structure du feuillet.

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre. Sa capacité d'échange cationique est très faible. Les feuillets adhèrent les uns aux autres par l'interaction des forces de Van Der Waals. Pour les Smectites, le feuillet est chargé négativement à cause des substitutions isomorphiques. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

Enfin pour l'illite, les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables ce qui donne une capacité d'échange cationique faible.

#### **I.8.4. Surface spécifique des argiles**

C'est la surface des feuillets et de celle de leurs bordures, exprimée en  $m^2$  ou  $cm^2$  par gramme d'argile. La mesure de la surface spécifique présente plusieurs difficultés :

- La disposition ou la superposition des feuillets n'est pas uniforme et ordonnée pour estimer théoriquement la surface spécifique.
- L'eau adsorbée par l'argile n'est jamais désorbée en totalité. Sing[16], lors de ses expériences d'adsorption d'azote sur les minéraux argileux, mesure une surface spécifique apparente inférieure à la surface réelle. Cette surface apparente croît à mesure qu'on désorbe l'eau contenue dans l'argile.

Pour Caillère et coll[17], il y a deux types de surfaces qu'on mesure par deux techniques différentes (azote et glycérol ou bleu de méthylène). L'azote présente une faible affinité pour les espaces interfoliaires et mesure par conséquent la surface externe. Le glycérol ou le bleu de méthylène peut au contraire solvater les cations échangeables. On met alors en évidence toutes les surfaces susceptibles d'entrer en contact avec le liquide; c'est la surface totale. La surface interne est calculée par soustraction de la surface externe à la surface totale[7].

## II. Les métaux lourds

### II.1. Définition

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse  $5 \text{ g/cm}^3$ . Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse etc. [18].

D'un point de vue chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

Les métaux lourds montrés dans le tableau I.2, sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles sous forme de traces. Il s'agit de tous les éléments de transition possédant une orbital d insaturée, y compris les lanthanides et les actinides (bloc d et f de la classification de Mendeleïev), à l'exception du scandium, du titane et de l'yttrium. On classe de même parmi les métaux lourds, les éléments intermédiaires les moins électronégatifs du bloc p, parmi lesquels figurent le plomb et l'étain [19].

**Tableau I.2** : Classification périodique des éléments [19].

Bloc S												Bloc p					
H		<div style="display: inline-block; width: 15px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-right: 5px;"></div> <b>Métaux lourds de densité &gt; 5</b>															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

Nieboer et Richardson [20] ont proposé une nouvelle classification des éléments, basée sur des propriétés de complexation. Ils distinguent trois classes d'éléments illustrées dans le tableau I.3.

- Classe A : regroupe les éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'oxygène.

- Classe B : regroupe des éléments qui ont une affinité pour des ligands contenant des atomes d'azote et du soufre
- Classe C (intermédiaire) : regroupe des éléments ayant une affinité à la fois pour l'oxygène, l'azote et le soufre.

Les métaux les plus souvent impliqués dans la pollution, appartiennent aux classe B et intermédiaire, comme  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Les métaux de la classe intermédiaire peuvent interagir avec tous les groupements fonctionnels [20].

**Tableau I. 3 :** Sites de fixation des métaux d'après Nieboer et Richardson [20].

Groupement fonctionnels ayant de l'affinité pour les métaux de la classe A.		Groupement fonctionnels ayant de l'affinité pour les métaux de la classe B.	
<b>Carboxyle</b>	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}$	Thiol	$\text{S}-\text{H}$
<b>Carbonyle</b>	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}$	Disulfure	$\text{S}-\text{S}$
<b>Alcool</b>	$\text{R}-\underset{\text{OH}}{\overset{ }{\text{C}}}$	Thioether	$\text{S}-\text{R}$
<b>Phosphate</b>	$\text{R}-\text{OPO}_3^{2-}$	Amine	$-\text{NH}_2$
phosphodiester	$\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OR}$ $\quad \quad \quad  $ $\quad \quad \quad \text{O}^-$		

L'intérêt de ce type de classification est qu'elle permet de prévoir les sites de fixation potentiels des métaux au sein du matériel biologique.

D'un point de vue physique, le terme « métaux lourds » désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique.

D'un autre point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

(i) Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil c'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe).

(ii) Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets néfastes pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd).

Le terme métaux lourds, implique aussi une notion de toxicité. Le terme « éléments traces métalliques » est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement.

Dans ce contexte, nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur les humains et l'environnement [21].

## **II.2. Origines Naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement**

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques.

Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères. Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) et la part naturelle (géogène) [22].

### **II.2.1 Les sources naturelles**

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du

dégazage du magma [23].

## II.2.2 Les sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes [24]. Les sources anthropogènes sont les suivantes:

- Activités pétrochimiques;
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles, fours à ciment);
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations);
- Incinération de déchets;
- Produits (électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents);
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

Le tableau I.4 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement [1].

**Tableau I.4:** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [25].

Utilisations	Métaux
<b>Batteries et autres appareils électriques</b>	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
<b>Pigments et peintures</b>	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu,
<b>Alliages et soudures</b>	Fe
<b>Biocides (pesticides, herbicides)</b>	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
<b>Agents de catalyse</b>	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
<b>Verre</b>	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
<b>Engrais</b>	As, Sn, Mn
<b>Matières plastiques</b>	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
<b>Produits dentaires et cosmétiques</b>	Cd, Sn, Pb
<b>Textiles</b>	Sn, Hg
<b>Raffineries</b>	Cr, Fe, Al
<b>Carburants</b>	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

### II.3. Toxicité des métaux lourds

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant des teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés : émissions atmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge. La contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Représente 25 % de ces émissions dans la nature.

Tout élément est toxique quand il est absorbé en excès par rapport aux capacités d'assimilations de l'organisme [26].

La toxicité des métaux lourds est due essentiellement à :

- Leur non-dégradabilité.
- leur toxicité à faible concentration.
- Leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques [27].

La toxicité d'un élément métallique dans l'environnement dépend de la forme chimique sous laquelle il existe. On peut citer comme exemple, le cas du  $Mn^{VII}$  et de l' $As^{III}$  qui sont plus toxiques que le  $Mn^{II}$  et l' $As^V$  [28]. L'une des caractéristiques de la toxicité des métaux est leur pouvoir de former des complexes [29]. La disponibilité et la toxicité dépendent de la concentration des ions libres de l'élément, ainsi que de la concentration totale du métal ou de celle du complexe du métal [30].

### II.4. Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur l'homme

Les métaux lourds sont dangereux pour l'environnement car, ils ne sont pas dégradables. Ils s'accumulent au cours de processus minéraux et biologiques. Les métaux lourds peuvent également être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraînant alors des effets chroniques ou aigus.

#### **II.4.1. Effets sur l'environnement**

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- ils sont non dégradables au cours du temps ;
- ils sont toxiques à de très faibles concentrations ;
- ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [6].

#### **II.4.2. Effets sur l'homme**

Le corps humain est comparable à un grand laboratoire chimique. Chaque seconde, il y a des milliers de processus chimiques dans nos organes et cellules. Les métaux ou minéraux essentiels jouent un rôle primordial dans ces processus biochimiques (l'électrolyte et le processus enzymatique) la présence des métaux lourds dérange profondément l'équilibre biochimique de nos cellules. L'organisation mondiale de la santé,(OMS) déclarait qu'environ 80% des maladies chroniques comme l'arthrite, le diabète, l'asthme, le cancer pouvaient être causés directement ou indirectement par la pollution environnementale

Au niveau de la toxicité, nous pouvons résumer les principaux dangers des métaux lourds [31] :

- Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels.
- Ils changent notre code génétique.
- Ils produisent des radicaux libres.
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.
- Ils causent des allergies.
- Ils endommagent les cellules nerveuses.

**Tableau I. 5** : Effets néfastes de certains métaux lourds sur l'homme, les animaux et les végétaux [32].

Métal	Forme	Effets Ecologique	Effets sur l'homme
<b>Pb</b>	En suspension Dissous Pb <sup>2+</sup>	-Toxicité aigue dès 0,1mg/L chezles algues et poissons. - Effet sur la reproduction des poissons.	- Bioaccumulation - Saturnisme (atteinte neurophysiologique, troubles rénauxet cardio-vasculaires) - Hématopatie
<b>Cu</b>	En suspension Dissous(Cu <sup>+</sup> et Cu <sup>2+</sup> )	-Toxique à des doses inférieures à1 mg/L. - Diminution de l'activité photosynthétique. - Altération des branchies des poissons, retard dans leur ponte.	- Gastro-entérites - Cirrhose de foie - Nécroses - Scléroses
<b>Zn</b>	Soluble Zn <sup>2+</sup> Forme colloïdale	-Toxicité aigue pour le milieu aquatique à partir de quelques mg/L. - Perturbe la croissance des végétaux par détérioration de l'appareil chlorophyllien	- Une atteinte du système nerveux - ZnCl <sub>2</sub> : irritation des muqueuses respiratoires et gastro- intestinales,ulcérations cutanées - ZnO : eczémas, fièvres, lésions pulmonaires à forte dose.

## II.5. Situation de Tlemcen vis-à-vis de la pollution des eaux par des métaux lourds

Des études récentes sur la contamination de la faune marine ont montré que le niveau de la contamination dans l'ouest algérien atteint un niveau inquiétant dans des échantillons d'échinodermes (oursins) et de mollusques (moules). Les teneurs en cadmium, cuivre, mercure et plomb n'ont pas dépassé les doses maximales admissible (DMA), il n'en est pas de même pour les échantillons de poissons analysés ou les teneurs en Cd, Cu et Hg sont sensiblement égales voire dépassant les DMA [33].

D'après l'inspection de l'environnement de la wilaya de Tlemcen [34], les unités qui sont responsables de rejet des métaux lourds sont celles de production de

bentonite et de terre décolorante (ENOF) de Maghnia. Les rejets sont concentrés en métaux et métaux lourds (AL : 252mg/l, Mg : 275mg/l, Zn : 9 mg/l, Fe : 87mg/l). L'usine d'électrolyse du zinc de Ghazaouet ou les déchets de lixiviation sont constitués des métaux lourds toxiques et évalués actuellement près de 500000 tonnes sont stockés à proximité de l'usine près du port. Même les analyses qui sont faites au niveau de la région de Ghazaouet par l'organisation Greenpeace le 09/09/1991, ont montré que le cadmium, le plomb, le mercure, le zinc, le cuivre se trouvent à des concentrations plus ou moins élevées et ont conclu que cette usine connaissait les problèmes de pollution marine et terrestre importante [35].

L'unité textile sonitex de la ville de Sebdou dont le rejet de tanneries contamine notamment le barrage de Beni-Bahdel qui alimente les wilayas de Tlemcen, Aïn Témouchent et Oran, en eau potable [26].

## II.6. Les normes en vigueur

L'industrialisation des pays développés et en voie de développement a multiplié les unités de production, qui rejettent des déchets sous forme solides, liquides ou gazeux souvent nocifs à l'environnement. Cette fin de siècle a été marquée sur le plan politique par l'apparition de mouvements écologiques dans tous les pays industrialisés ; l'influence grandissante de ces mouvements a forcé les gouvernements à se préoccuper de l'environnement. Des lois et des décrets ont été votés concernant la protection de l'environnement, ainsi que l'établissement de normes concernant en particulier les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels.

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 2003 [36] a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

**Tableau I.6 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [36].**

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(IV)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
Conc (mg/l)	5	0.2	0.3	0.1	5	1	0.01	5	1	3	5

En 1985, la CEE a adopté un texte recommandant des concentrations maximales admissibles dans les effluents des industries de traitement de surface, et applicables à la plupart des industries rejetant des métaux lourds (tableau I.7). Cependant une importante variabilité existe encore entre les pays européens, présentés [37].

**Tableau I.7 :** Normes de rejet d'effluents chargés en métaux lourds dans les pays de la CEE [37].

métal	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sn	Cr	Hg	Normes
<b>Conc (mg/l)</b>	5	2	5	5	0.2	1	5	2	3	0.05	CEE
	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.5	0.05	France
	2	2	3	5	1	1	2	-	2	0.1	Belgique
	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	-	Allemagne
	1	1	2	2	1	1	10	-	2	0.1	Suisse

En conclusion, la pollution doit être traitée à sa source, si possible par des mesures préventives : prédire, prévenir, traiter, contrôler et développer sont des actions nécessaires à une lutte efficace contre la pollution, surtout qu'elles permettent parfois des gains sensibles de productivité.

## II.7. Caractéristiques générales des métaux lourds

Les caractéristiques générales données ne concernent que les métaux lourds retenus dans cette étude, à savoir : le plomb (Pb), le cuivre (Cu) et le zinc (Zn).

### II.7.1. Le plomb

Le plomb est un élément métallique de symbole Pb ; il appartient au groupe (VIII B) de la classification périodique des éléments chimiques. La concentration moyenne du Pb dans la croûte terrestre est de l'ordre de 13 à 16 mg/kg.

#### II.7.1.2. Toxicité

Le plomb est l'un des quatre métaux nocifs pour la santé (perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie, augmentation de la pression artérielle,

problèmes aux reins, perturbation du système nerveux, dommages au cerveau, etc...) [38]. Le symptôme le plus marquant est le saturnisme : troubles digestifs (coliques)[39].

### II.7.1.3. Utilisations

Le plomb est utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et les peintures, ainsi que dans les carburants automobiles. L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie [40].

### II.7.2 Le Cuivre

Le cuivre est un métal largement répandu dans la nature sa concentration moyenne dans la croûte terrestre serait comprise entre 45 et 70mg/kg selon les auteurs (Baize, 1997) elle est de l'ordre de 50 mg/kg. On peut le trouver dans la nature soit sous forme libre dans la cuprite (88,8%) soit sous forme d'oxyde de sulfure. Il est particulièrement abondant dans les roches mafiques et intermédiaires. Les teneurs les plus élevées (> 80mg/kg) seraient observées dans les roches magmatiques basiques riches en minéraux ferromagnésiens.

#### II.7.2.2. Toxicité

Le maximum, rencontré dans les plantes, est de 15ppm. Le cuivre représente un danger quand il est présent en concentration élevée dans l'environnement. Par son action sur les racines des plantes, le cuivre altère leur développement et la perméabilité de leur membrane cellulaire causant le lessivage de certains ions ( $K^+$  ;  $PO_4^{3-}$ ) Il en résulte des effets toxiques sur les plantes et des baisses de rendement. Les teneurs totales en  $Cu \leq 7ppm$  entraînent des carences cupriques et en revanche des toxicités apparaissent au-delà de 180ppm.

Chez l'homme, des symptômes de toxicité aiguë se manifestent par des diarrhées, nausées, vomissements, irritations intestinales. 1gramme de  $CuSO_4$  constitue une dose mortelle ; pour plus de 44 mg/l d'eau de boisson, il y a manifestation de gastro-entérites [41].

### **II.7.2.3. Utilisations**

En raison de ses propriétés, le cuivre est utilisé dans nombreuses industries. Parmi ces industries la plus important sont: l'électrotechnique (75% de production), la production des alliages etc....

Les matériaux non ferreux les plus utilise dans les alliage du cuivre sont le zinc (laiton), l'étain (bronze), le nickel, l'or, l'aluminium, le plomb etc....[42].

### **II.7.3.Le Zinc**

Le zinc est un élément métallique de symbole Zn ; il appartient au groupe (IIB) de la classification périodique des éléments. Le zinc est un métal ductile, bleu gris, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène [18 ,43].

La teneur moyenne en zinc de la croûte terrestre serait comprise entre 70 et 132 mg/kg.

#### **II.7.3.2. Toxicité**

Les teneurs de Zinc dans les plantes varient entre 25-200ppm. L'excès de Zinc peut provoquer une toxicité.Chez l'homme on observe une toxicité aiguë par le Zinc, mais à très forte concentration, semanifestant par des nausées, des vomissements, une rigidité musculaire et une irritation desmuqueuses [39].

#### **II.7.3.3.Utilisations**

Les principaux secteurs d'utilisation étant la chimie, notamment le caoutchouc (12%) et la fabrication des piles [44]. La plus grande utilisation du zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion [18].Environ 90% du zinc est utilisé pour la galvanisation du fer. Le zinc forme des alliages comme le laiton et le bronze. De même, les composes du zinc sont employés dans le domaine (peintures, cosmétiques, plastiques, dispositifs électroniques)[43].

**Tableau I.8 :** Propriétés physico-chimiques des métaux [18,38].

Métaux	Zn	Cu	Pb
Numéro atomique	30	29	82
Configuration électronique	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Masse atomique (g/mole)	65,37	63.546	207.2
Point de fusion (°C)	420	1083	327
Point d'ébullition à 1 atm (°C)	907	2595	1755
Electronégativité (v)	1,6	1,9	1,8
Potentiel normal $M^{n+}/M$ (v)	-0,763	+0.522/+0.345	-0,13/-1.5
Rayon atomique (Å)	0,82	0.0128	1,54
Rayon ionique (Å)	0,74	0.0096	1.32/0.84
Masse volumique à 20°C (g. cm <sup>-3</sup> )	7,11	8.9	11.34
Energie de 1 <sup>er</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	904,5	743.5	715.4
Energie de 2 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )	1723	1946	1455.0
Energie de 3 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )			3080.7
Energie de 4 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )			4082.3
Energie de 5 <sup>ème</sup> ionisation (KJ .mol <sup>-1</sup> )			6608

## II.8. Techniques de dépollution des métaux lourds

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (métaux lourds, substances organiques, composés minéraux). Les différentes techniques de traitement peuvent être classées en trois grandes familles [45] :

- Les techniques visant à **former une phase concentrée** en polluant. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, l'osmose inverse, ou la filtration.
- Les techniques reposant sur **l'extraction du polluant de la phase liquide** : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.

- Les techniques entraînant la **minéralisation des composés organiques** par incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

### **III. Etude des mécanismes d'interaction**

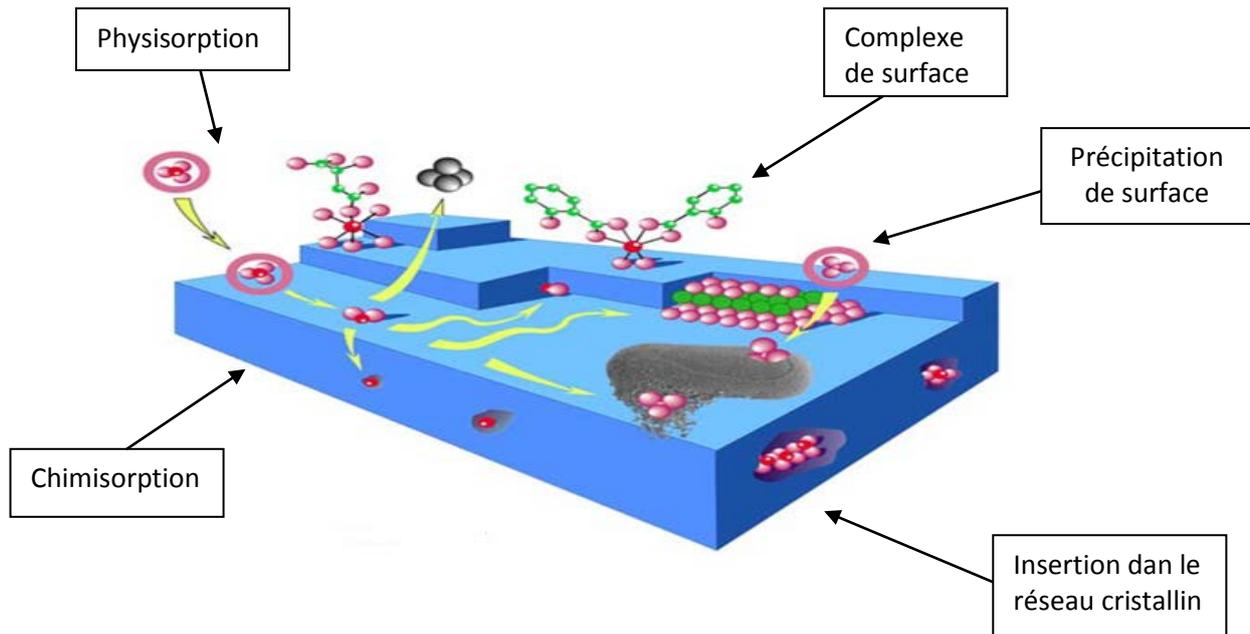
#### **III.1 Adsorption**

##### **III.1.1.Généralité**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz [18].

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface [46]. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention [18].L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [47].



**Figure I.7 :** Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide[48].

### III.1.2. Types d'adsorption

#### III.1.2.1. Physisorption

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 Van Der Walls ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques KJ 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 [18].

Ce type d'adsorption se caractérise par [7]:

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, entre la phase adsorbée (liquide) et la phase solide, qui dépend de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbat.

- La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.
- Une chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40KJ/mole.
- Une réversibilité relativement facile.

### **III.1.2.2. Chimisorption**

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 provoque un transfert ou 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.

Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée. [18]

Ce type d'adsorption se caractérise par [7] :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée (liquide) et le milieu adsorbant (solide).
- Une chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réactions chimiques (de 50/200KJ/mole).
- irréversible.

### **III.1.3. Différents types d'adsorbants**

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitement des eaux sont les suivants : Argile, charbon actif, gel de silice, zéolite et les oxydes métalliques [7].

### III.1.4.Application

Les nombreuses applications de l'adsorption on cite [49] :

- Le raffinage des produits pétroliers ;
- Le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air ;
- La catalyse ;
- La récupération de solvants et d'alcool dans le processus de fermentation ;
- La décoloration des liquides ;
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).

### III.1.5.Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation ( $q_t$ ) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen [50]. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants.

Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption ( $K_v$ ) est donnée par la relation suivante :

$$\log \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -\frac{K_v t}{2,3} \quad (1)$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse K est donnée par la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{2K'q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

Pour le second ordre, la constante de vitesse d'adsorption (k) est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (3)$$

Avec

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

$q_t$  : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps  $t$  (mg/g).

$K_v$  : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

$K$  : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g.min/mg).

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

$t$  : temps de contact (min).

### III.1.6. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un échange thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La chaleur d'adsorption ( $\Delta H$ ) est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz[51] :

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (5)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (6)$$

Avec

$$K_c = \frac{C_e}{(C_0 - C_e)} \quad (7)$$

$K_c$  : constante d'équilibre.

$\Delta H^\circ$  : variation de l'enthalpie (cal/mole).

$\Delta S^\circ$  : variation de l'entropie (cal /mole  $\text{K}^{-1}$ ).

$C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat.

$C_e$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

$T$  : température absolue (K).

### **III.1.7. Facteurs affectant l'adsorption**

Les facteurs qui affectent le procédé d'adsorption sont les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat [52].

#### **A- Propriétés de l'adsorbat**

Le taux d'adsorption augmente lorsque :

- La polarité diminue ;
- La concentration de l'adsorbat augmente ;
- L'ionisation ou la dissociation diminue ;
- La solubilité diminue ;
- La température augmente : l'adsorption chimique est endothermique, le taux est donc plus élevé à haute température (cependant, l'adsorption physique est exothermique).

#### **B- Propriétés de l'adsorbant**

Pour déterminer si un contaminant sera adsorbé et selon quel ordre de grandeur, les propriétés suivant de l'adsorbant doivent être considérées :

- La surface spécifique ;
- La distribution des tailles de pore ;
- La nature physico-chimique de la surface ;
- Le pH : le taux d'adsorption est maximal au point isoélectrique de l'adsorbant (neutralité électrique).

## **Références Bibliographiques**

- [1] Bouktah H.(2008). «Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant » mémoire de magister en chimie de l'université de Skikda-Algérie.
- [2] Ferhat M (2012) « Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence des flocculants minéral et biologique» mémoire de magister en Chimie de l'université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou -Algérie.
- [3] Kadouche S.(2013).«Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux»Thèse de doctorat de l'université deMouloud Mammeri Tizi-Ouzou -Algérie.
- [4]Khaldoun N.(2011).« Effet de la rotation des contaminantes sur le comportement des sols argileux »Ecole nationale des pont et chaussées.
- [6] Belaib F.(2006).« Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.
- [7] Benguella B.(2009).« Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [8] Ibn Ghazala M.(2009).« synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux charges en métaux lourds» Thèse de doctorat de l'université de Mohammed V - Agdal Rabat-Maroc.
- [9]Abdellaoui C.(2007). « Etudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges » mémoire de magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [10] Kribi S.(2005).« Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage » Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon-France.
- [11]AissaMamoune S.M. (2009).« Caractérisation et modélisation des argiles de la région de Tlemcen en utilisant les réseaux de neurones » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.

- [12] Caillère S., Hénin S and Rautureau M. (1982). *Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico chimiques Tome II*. Edition Masson.
- [13] Pédro G. (1994). *Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol*. Edition Masson.
- [14] Brindley G.W. (1966). Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals*, 14, 27-34.
- [15] Bailey S.W., Brindley G.W., Johns W.D., Martin R.T and Ross M. (1971). Summary of national and international recommendations on clay mineral nomenclature. *Clay and Clay Minerals*, 19, 129-132.
- [16] Sing K.S and Gregg J. (1982). *Adsorption, surface area and porosity*. Edition Academy Press, New York.
- [17] Caillère S., Hénin S and Rautureau M. (1982). *Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature Tome I*. Edition Masson.
- [18] Arris S.(2008) « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céréale » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.
- [19] Bensaha S. (2010) « La décontamination des eaux usées sur un support naturel » Mémoire de magister de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [20] Nieboer E. and Richardson D.H.S(1980), The replacement of the non descript term « heavy metal » by a biologically and chemically significant classification of metal ions, *Environ.Pollut,(serie B)* 3-26.
- [21] Dung Huynh T.(2009).« Impact des métaux lourds sur l'interaction plante/ ver de terre/ microflore tellurique » Thèse de doctorat de l'université de Paris Est- Ecole doctorale science de la vie et de la santé- France.
- [22] Krupka. KM.(1999). Understanding variation in partition coefficient,  $K_d$ , Values. Environmental protection Agency.
- [23] AFNOR, Prélèvement et dosage du plomb dans les aérosols. Paris-La Défense, sept (1988).
- [24] Weiss, D., Shotyk, W., Kempf, O.(1999). Archives of Atmospheric Lead Pollution. *NaturWissenschaften*.

- [25] Othmer K. Encyclopaedia of Chemical Technology, 4e éd, vol. 15. New York, Wiley Interscience Publ., (1995), 69-157.
- [26] Gadras C. (2000) «Influence des conditions physico-chimique sur la mobilité du Plomb et du Zinc dans le sol et un sédiment en domaine routier» Thèse de doctorat de l'université de Pau et des pays de L'Adour - France .
- [27] Crine M, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbune de l'eau, N°.561 (1993) 3-19.
- [28] Geldmacher-von Mallinckrodt M, Acute metal toxicity in humans, In: Metals and their compounds in the environment, Edit Merian E., VCH, Weinheim, Germany, (1991) 481-489.
- [29] Morgan J. J. and Stumm W, Chemical process in the environnement, Edit Merian E, VCH, Weinheim, Germany, (1991) 67-103.
- [30] Sanders B. M Jenkins K. D; Sunda W. G and Costlow J. D, Free cupric ion activity in sea water : effects on methallothionein and growth in crab larvae, science, N°.222 (1983) 53-55.
- [31]Bekaert E. (2004). « Gestion des chlorures des métaux lourds stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiat silicate » Thèse de doctorat de l'université de Lille-France
- [32] EL ASRI S.(2009). «Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir du phosphate naturel marocain à applications environnementales» Thèse de doctorat de l'université de Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc.
- [33]Chalal H, Pollution par les effluents liquides et les déchets. Plan d'action national pour l'environnement. Rapport phase I (Bilan et analyse), juillet, (1997).
- [34] Souiki M, Rapport sur la situation de l'environnement dans la wilaya de Tlemcen Janvier, (1995).
- [35] Rapport de Greenpeace « Le retour de Greenpeace en Algérie », (1991).
- [36] Direct exécutif N°93-160 Du 10 Juillet 1993 règlement les rejets effluent liquides industriels.
- [37]Benguella B.(1999). « Elimination du cadmium en solution aqueuse par un matériau biosorbant :la chitine »Thèse de Magister de l'université de Tlemcen-Algérie.

- [38] Belkhouche N. (2006). « Extraction liquide-liquide et par membrane liquide supportée des métaux lourds des extractants organophosphores synthétisés sous irradiation micro-ondes Etude de l'effet synergique » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [39] Dhaou-Eldjabine K. (2005). « Evaluation et comportement des métaux lourds dans les sols avocation agricole et végétation naturelle soumis a une pollution atmosphérique » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.
- [40] M.Gérard M.(2001). « Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé » office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- [41] Dhaou-El-Djabine K.(2005).« Evaluation et comportement des métaux lourds(Cd – Cr – Cu – Ni – Pb – Zn et Mn) dans les sols a vocation agricole et a végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique » Thèse de Magister de l'université de Mentouri de Constantine -Algérie.
- [42] Amirouche L.(2011).« Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc(II) et des polyphénols par la bentonite sous l'effet des irradiations micro-ondes » Thèse de Magister de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou -Algérie.
- [43] Benmeddah B.(2007). « Intercalation de la bentonite Algérienne par un tensioactif cationique application à l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuse » mémoire d'ingénieur en chimie de l'université de Tlemcen- Algérie.
- [44] Mbelhadj H. (2008).« Evaluation de la pollution métallique dans l'eau, les sédiments et organismes vivants de littoral de Ghazaouet » mémoire de magister de l'université de Tlemcen- Algérie.
- [45] Rocher V.(2008).« Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétiques » Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie Paris-France.
- [46] Gherbi N.(2008).« Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par matériaux naturels » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.

[47]Bouziane N.(2007).« Elimination du 2-mercaptobenthiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » Thèse de magister de l'université Mentouri de Constantine-Algérie .

[48] Magali S.(2007).« Spéciation du Cadmium, du Plomb et du Zinc dans les poussières d'émissions atmosphérique d'origine sidérurgique» Université Paul Cézanne Aix-Marseille III.France.

[49]Koller E.« Génie chimique aide-mémoire » 2<sup>ème</sup> édition DUNOD (2004) Paris (France).

[50]- S. Lagergren S. (1898).About the theory of so-called adsorption of soluble substances.Vetenskapsakad. Handbook, 24, 1-39.

[51]Makhoukhi B. (2008)« Modification de la bentonite par divers sels organiques-application à la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants de textiles » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.

[52]Lajoie S.(1999).« Enlèvement du phosphore des eaux usées par marais épurateurs construite » mémoire pour obtention du grade de maîtres des sciences de l'université de Laval.

CHAPITRE II  
CARACTERISTIQUES  
PHYSICO-CHIMIQUES DES  
ARGILES ETUDIEES



## **II. Introduction**

La connaissance des mécanismes d'adsorption ou de rétention des adsorbats par les solides passe avant tout par une bonne connaissance des propriétés structurales et texturales des adsorbants utilisés.

Pour cela, les argiles naturelles ont été caractérisées par différentes méthodes d'analyses physico-chimiques à savoir la composition chimique, la granulométrie, la diffraction des rayons X, l'infra-rouge, la mesure des surfaces spécifiques, la thermogravimétrie et la mesure de la capacité d'échange cationique[1].

Notre étude concerne deux argiles naturelles : l'argile marneuse et l'argile de Djabel Debbagh utilisées pour l'adsorption des métaux lourds.

Notons que dans le domaine d'adsorption, l'argile marneuse et l'argile de Djabel Debbagh n'ont jamais été utilisées dans des travaux précédents pour le traitement des eaux métallifères.

### **II.1. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X**

L'analyse de la composition chimique par fluorescence X nous a permis de déterminer les constituants des argiles en oxydes dont les teneurs sont évaluées en pourcentages massiques. Le tableau II.1 montre les résultats de l'analyse de la composition chimique des argiles utilisées.

#### **II.1.1.Principe**

Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillons très variés : minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres...

L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces derniers, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Le spectre en énergie des

rayons X fluorescentest composé de pics caractéristiques des éléments présents; la hauteur des pics permet de déterminer la quantité [2].

Cette opération consiste à prélever une quantité d'un gramme d'argile qu'il faut sécher à 110°C pendant 24 heures, pour éliminer l'eau contenue dans notre échantillon, puis elle est calcinée à 1000°C afin de transformer ses constituants en oxydes, dont les teneurs seront évaluées en pourcentage massique. L'analyse de la composition chimique est réalisée sur l'appareil Philips (Magi XPRO) au Centre de Recherche sur les Matériaux (CRD) de Boumèdes pour l'argile Djabel Debbagh, pour l'argile marneuse l'analyse est réalisée au laboratoire de la cimenterie de Béni-Saf.

**Tableau II.1** : composition chimique des argiles étudiées.

<b>% massique</b>	<b>Argile Marneuse</b>	<b>Argile Djabel Debbagh</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>44,13</b>	<b>45,23</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>13,33</b>	<b>38,31</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>1,14</b>	<b>0,66</b>
<b>CaO</b>	<b>10,88</b>	<b>0,21</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>2,13</b>	<b>0,08</b>
<b>MgO</b>	<b>2,10</b>	<b>0,06</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>5,26</b>	<b>-</b>
<b>SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>3,31</b>	<b>1,18</b>

Il ressort de l'examen des résultats de la composition chimique que ces deux argiles présentent une teneur élevée en SiO<sub>2</sub> à tendance aluminique.

Le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour l'argile Marneuse est en accord avec celui des montmorillonites compris entre 2 et 5.5 [3-4].

## **II.2. Analyse Granulométrique**

L'analyse granulométrique par sédimentation s'adresse à des échantillons des sols ne contenant que des éléments de diamètre inférieur à 100µm, c'est-à-dire ce qui est désigné sous l'appellation de sols fins. Elle complète l'analyse granulométrique par tamisage qui est limitée aux grains de diamètre supérieur à 63 µm.

L'analyse granulométrique a pour but de déterminer le pourcentage des différentes fractions de particules minérales, constituant ce matériau, la détermination du diamètre des grains repose sur la dispersion, puis la précipitation des grains argileux au sein du liquide, la vitesse de précipitation dépend de la grosseur des particules [5].

Cette analyse a été effectuée au Laboratoire de Géotechnique et Traitement de Eaux de l'Université de Tlemcen. Elle permet de tracer la courbe granulométrique des éléments fins jusqu'à un diamètre d'environ 2 µm [6].

La méthode se résume dans le suivi de la variation de la densité de la suspension au cours du temps. Ce calcul s'effectue en utilisant la loi de Stokes qui donne la vitesse de chute des particules sphériques dans un liquide. Celles ci sont soumises à la force de pesanteur. La chute de ces particules se fait à vitesse constante et s'exprime par la relation suivante :

$$D^2 = \frac{18\eta V}{\rho_s - \rho_l}$$

Avec :

V : vitesse de chute des particules. Celle-ci s'exprime par le rapport de la hauteur de chute, exprimée en mètre, par le temps de chute t, exprimé en secondes,

η : viscosité dynamique de la solution,

ρ<sub>s</sub> : masse volumique des particules solides,

ρ<sub>l</sub> : masse volumique de l'eau,

D : diamètre de la particule en mètres.

Les résultats des analyses granulométriques par sédimentation indiqués sur tableau II. 2 montre que l'argile marneuse possède une granulométrie très fine; environ 54% des grains ont un diamètre inférieur à 2 $\mu$ m et l'argile de Djabel Debbagh environ 32 %.

**Tableau II.2** : Analyse granulométrique des argiles étudiées

<b>Argile Marneuse</b>		<b>Argile Djabel Debbagh</b>	
D ( $\mu$ m)	% du Tamisât	D ( $\mu$ m)	% du Tamisât
61.959	83.842	62.604	75.142
42.707	79.887	43.147	71.187
30.312	76.724	30.594	68.814
19.278	71.978	19.526	60.904
13.694	68.023	13.856	57.740
9.692	67.232	9.859	52.203
6.872	64.859	7.002	48.249
4.877	61.695	4.973	44.294
2.831	56.949	2.893	37.175
1.981	54.865	2.006	32.429
1.161	52.203	1.187	30.608

### **II.3. Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX)**

La diffraction des rayons X sur poudre est une analyse non destructive qui nécessite une faible masse d'échantillon (30 à 50 mg).

C'est une méthode d'étude des aluminosilicates. Elle met en évidence les équidistances des différents minéraux argileux et identifie les différents minéraux qui constituent chaque échantillon [7].

La diffraction aux rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10 \text{nm}$ ) sur un échantillon argileux. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et

excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans réticulaires (hkl) vont engendrer un faisceau qui pourra être détecté [8].

A chaque angle de diffraction  $\theta$  correspond une distance réticulaire exprimée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Où :

n: nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

$\lambda$ : longueur d'onde du rayonnement utilisé,

d: distance réticulaire,

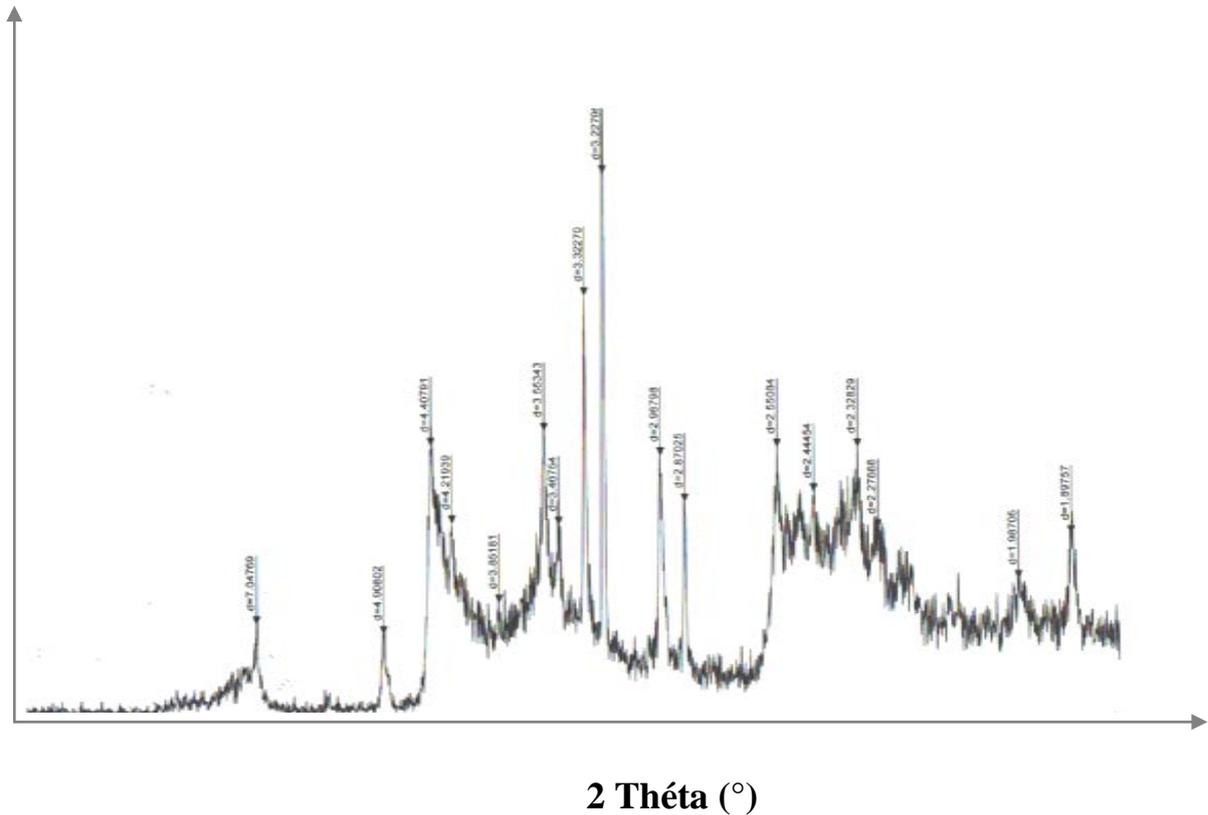
$\theta$  : angle de diffraction.

Les distances mesurées sur les réflexions (001) peuvent, selon leurs valeurs, être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux [9].

Les conditions de préparation de tous les échantillons sont identiques : les matériaux sont déposés sur des lames d'aluminium et on obtient une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

Les spectres sont enregistrés sur un diffractomètre Bruker AXS D-8 utilisant la radiation monochromatique  $K\alpha$  du cuivre 1,54056 Å réalisés au Laboratoire de Matériaux Catalytique et Catalyse en Chimie Organique de l'Université de Montpellier. Le domaine observé de l'angle  $2\theta$  est compris entre 2 et 50° pour tous les échantillons.

Les analyses réalisées pour nos échantillons par diffraction des rayons X sur poudre permettent d'obtenir les spectres suivants présentés sur la figure.II.1.



**Figure II.1 :** Diffractogrammes des rayons X d'argile de Djabel Debbagh [1].

Dans une première étape, notre intérêt va se porter sur le premier pic de diffraction qui correspond au plan [001] du groupe d'argile caractérisant la distance interfoliaire. Les distances mesurées peuvent selon leurs valeurs être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux.

Dans une seconde étape l'interprétation qualitative et quantitative des diagrammes de DRX permet d'identifier la composition minéralogique par comparaison avec les données disponibles dans la littérature [10-11].

La valeur de la distance interfoliaire  $d_{001}$  d'échantillon étudiée est présentée dans le tableau II.3.

**Tableau II.3 :** Résultat de distance interfoliaire  $d_{001}$  (Å)  
d'argile de Djabel Debbagh.

<b>Argiles</b>	<b><math>d_{001}</math></b>
Argile Djabel Debbagh	7.04

Pour la composition minéralogique, il ressort des résultats obtenus que :

- grâce aux informations fournies par le spectre DRX de l'argile Djabel Debbagh, nous avons pu avoir des renseignements concernant sa composition. La structure minéralogique est proche de celle déterminée pour le kaolin. Pour cela, nous pouvons dire que cette argile appartient aux minéraux de type 1.1 [11].

**Tableau II.4 :** Distance interréticulaires (Å) des pics caractéristiques des différents minéraux présents dans l'argile de Djabel Debbagh.

<b>Minéraux argileux</b>	<b>d</b>
Kaolinite	7.04, 3.55, 2.55
Quartz	4.21, 3.46
Muscovite	3.76, 3.23, 2.23
Feldspath	3.85, 2.96
Calcite	2.87

## II.4. Analyse par Spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infra rouge est considérée comme un autre moyen d'étude des argiles et par conséquent comme un moyen d'identification des minéraux argileux [12-13].

Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux.

Les spectres IR ont été enregistré entre  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre modèle Mattson Genesis II à transformée de Fourier au Laboratoire de Composé Organique et Substance Naturelle de l'Université de Tlemcen.

Les spectres IR enregistrés dans le KBr de l'argile marneuse et l'argile Djabel Debbagh (figure II.2) montrent les différentes bandes d'absorption caractéristiques des argiles étudiées[14].

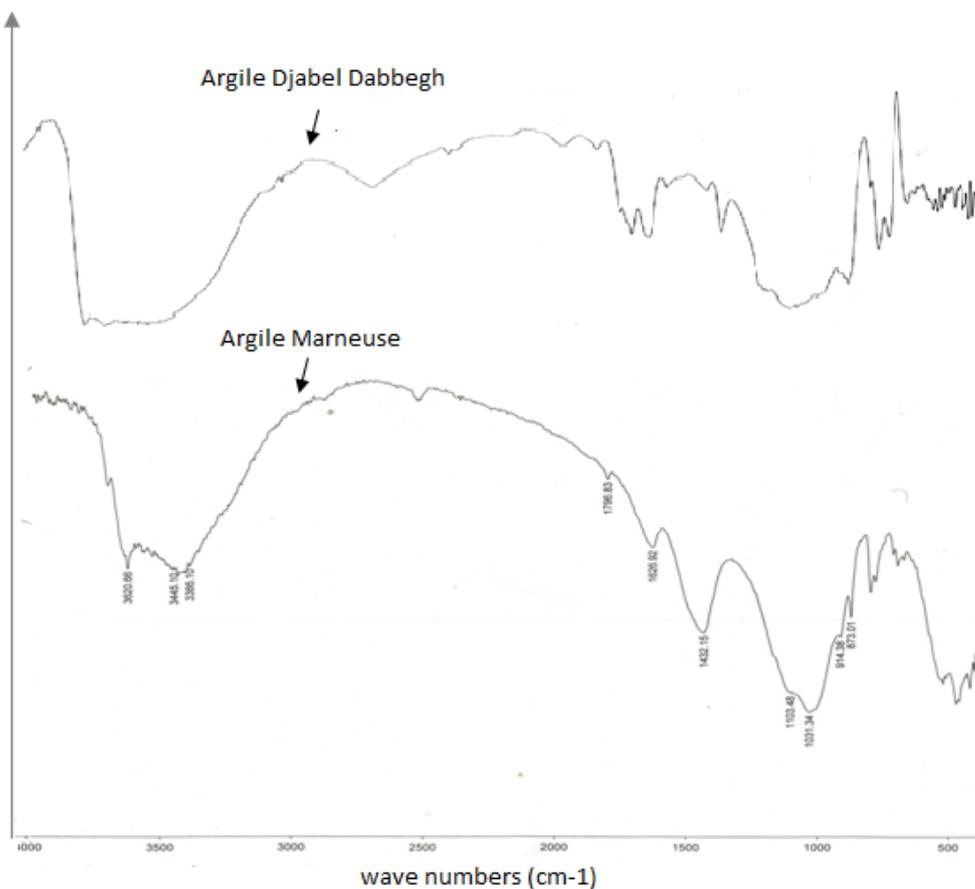


Figure II.2: Spectres infra rouge des argiles utilisées.

Les spectres obtenus ont été enregistrés entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , présentent les caractéristiques suivantes :

### **A/Argile marneuse**

- Une bande large située à 3620  $\text{cm}^{-1}$  caractérise les vibrations de valence des groupements O-H (fonction hydroxyle) de l'eau de constitution

- Un épaulement situé à 3454  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite,

- Une bande

de située à 3622  $\text{cm}^{-1}$  caractérise les molécules d'eau absorbées entre les feuillets (déformation angulaire des molécules d'eau interfoliaires)

- La présence de la dolomite se traduit par un pic très faible à 1460  $\text{cm}^{-1}$

- Une bande d'adsorption située au dessous de 1100  $\text{cm}^{-1}$ , environ 1028  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique des silicates.

- A 900  $\text{cm}^{-1}$ , on observe une bande de déformation angulaire des liaisons Si-O-Al. Cette vibration se manifeste aussi dans le cas de substitution de Si-O-Al, on observe une bande à 848  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à la présence d'aluminium en position tétraédrique.

### **B/Argile Djabel Dabbegh**

- Deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$ .

- Une autre bande moyenne s'étale entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

- Une bande d'absorption intense entre 900-1200  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est centrée vers 1020  $\text{cm}^{-1}$ , elle caractérise les vibrations de valence de la liaison Si-O.

- Les vibrations angulaires du groupement Al-O-H se manifestent par une bande de faible intensité aux alentours de 900  $\text{cm}^{-1}$ .

-Les bandes de vibration de ces liaisons Si-O-M<sup>VI</sup> (M désigne les métaux Al, Mg et Fe situés en position octaédrique) apparaissent dans l'intervalle 400-550 cm<sup>-1</sup>.

-Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à 1034, 915, 798 et 694 cm<sup>-1</sup>. Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz.

-La bande caractéristique de la calcite se situe vers 1390 cm<sup>-1</sup>.

**Tableau II.5** : Les principales bandes d'absorption IR (cm<sup>-1</sup>) des argiles étudiées.

Attribution	Argile Marneuse	Argile Djabel Debbagh
$\nu_{OH}$ élongation (H <sub>2</sub> O)	3620, 3454	3680, 3410
$\nu_{OH}$ déformation (H <sub>2</sub> O)	3622	1600
$\nu_{SiO}$ élongation dans le plan	1028	1015
$\delta_{Al-O-H}$	900	900
$\delta_{Si-O-M}^{VI}$	900	500
Quartz	902, 800, 680	910, 805, 700
Calcite	1380	1390

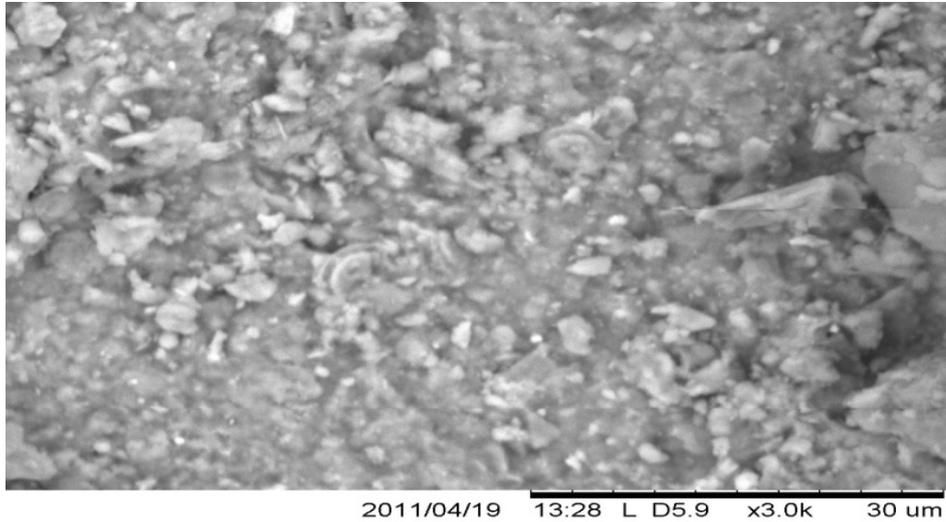
## II.5. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDX) a été utilisé d'une part pour [15]:

- l'observation morphologique de surface des argiles.
- la détermination qualitative de la composition en éléments chimiques.

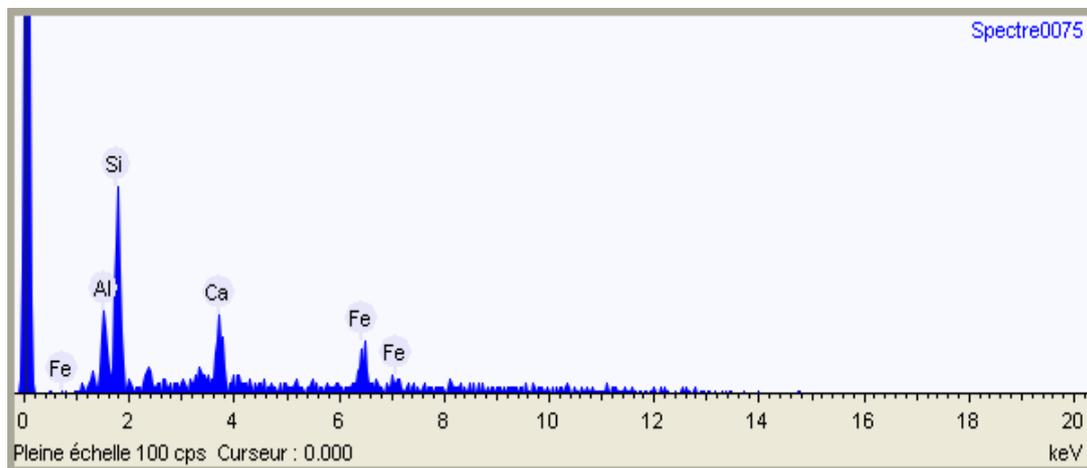
Les observations au microscope électronique à balayage ont été réalisées sur un appareil de modèle HITACHI TM 1000 au Laboratoire de physique à la faculté des sciences de l'Université de Tlemcen.

Les photographies obtenues en microscope électronique à balayage avec des grossissements différents, ont été effectuées sur une poudre fine de l'argile marneuse.



TM1000-0075-04-11

**Photographie I :** observation au microscope électronique à balayage de l'argile marneuse (x300).



**Figure II.3 :** courbe caractéristique des éléments présents à la surface de l'échantillon.

**Tableau II.6:** pourcentage massique des éléments présents à la surface de l'échantillon.

Élément	% massique
Aluminium	14.3
Silicium	34.4
Calcium	17.7
Fer	33.6

## II.6.Présentation des propriétés physico-chimique des argiles étudiées

Les résultats de la caractérisation des argiles étudiées sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau II 7 :** Propriétés physique et chimique des argiles étudiées.

Identification physico-chimique	Argile Marneuse	Argile Djabel Dabbegh
pH	8,01	6,09
Conductivité (ms)	6,10	5,82
Teneur de CaCO <sub>3</sub> (%)	14	3
Teneur de sulfate mg/kg	0,1439	0,0436
Teneur de chlorure (%)	0,568	0.742
Teneur de matière organique (%)	8,151	6,162
Surface spécifique totale (m <sup>2</sup> /g)	97,95	49.69

## **Références bibliographiques**

- [1] Benguella B. (2009). « Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [2] Ouahes R. (1990). *Eléments de radiocristallographie*. Edition Publisud, France.
- [3] Jozja N., Baillif P., Touray J.S., Pons C.H., Muller F., Burgevin C. (2003). Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg,Ca)-Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Géoscience*, 335, 729–736.
- [4] Güngör N and Karaoglan S. (2001). Interaction of polyacrylamide polymer with bentonite in aqueous systems. *Materials Letters*, 48, 168-175.
- [5] Abdellaoui CH.(2007). « Etudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges » mémoire de magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie
- [6] Géotechnique. (1999). *Essais de reconnaissance des sols*. Bulletin de l'Association Française de Normalisation.
- [7] Moore D. M and Reynolds R. C. (1997). *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clayminerals*. 2nd edition, Oxford University Press.
- [8] Worrall W.E. (1986). *Clay and ceramicrawmaterials*. Edition Elsevier, London.
- [9] Faisandier K. (1997). *Aalyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement*. Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, France.

- [10] Davies S.N and De Wiest R.C.M. (1966). Hydrogeology. Edition Wiley, New York.
- [11] Manceau M., Schlegel M., Chateigner D., Lanson B., Bartoli C and Gates W.P. (1999). Synchrotron X-ray methods in clay science. *Clay Minerals*, 9, 69-76.
- [12] Horn A. (1998). Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York.
- [13] Lecloux A. (1981). Catalysis science and technology. Edition Springer-Verlag, Berlin.
- [14] Cases J.M., Villieras F., Michot L. (2000). Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse : Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides. *Geochemistry*, 331, 763-773.
- [15] Bouazza F. (2012). « Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées » Mémoire de Magister de l'université de Tlemcen-Algérie .

CHAPITE III  
PARTIE EXPERIMENTALE



### III. Introduction

Dans notre travail, nous sommes intéressés à l'élimination des métaux lourds (plomb, cuivre et le zinc) par deux type d'argile (l'argile marneuse de Maghnia et argile de Djabel Debbagh).

#### III.1. Adsorbant utilisé

Les argiles utilisées dans notre travail sont une argile marneuse naturelle extraite du barrage de Boughrara à Maghnia (Tlemcen) et une argile de Djabel Debbagh extraite du gisement de Ain Barbar (Guelma).

#### III.2. Métaux utilisé

Nous avons choisi les métaux suivants :

- Le cuivre sous forme  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  [SIGMA ALDRICH].
- Le plomb sous forme  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  [SIGMA ALDRICH].
- Le zinc sous forme  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [SIGMA ALDRICH].

#### III.3. Préparation des solutions

##### III.3.1. Les métaux lourds

Pour réaliser les différentes expériences d'adsorption des métaux sur l'argile nous avons préparé des solutions mères de chaque métal à une concentration 100 mg/l (ppm).

#### III.4. Techniques d'analyses

##### III.4.1. Test en BATCH

Les essais en batch sont largement utilisées dans le domaine des sols pollués. Ils étaient initialement conçus pour déterminer certains paramètres physico-chimiques du sol comme le pH et la capacité d'échange cationique, et dont le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre.

Ils sont généralement destinés à étudier la cinétique du mouvement (temps de lixiviation) et à déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption. Ils sont aussi utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : rapport solide/liquide, pH, vitesse d'agitation, température, concentration initiale, etc.

Parmi les avantages des expériences en batch, on peut citer :

- Essai simple ;
- Facilité de mise en œuvre ;
- Mode opératoire rapide ;
- Cout relativement faible ;

Alors que l'inconvénient majeur de ces essais réside dans le fait que le processus général du système est très loin des conditions réelles sur site[1, 2].

#### **III.4.1.1. Etudes cinétiques d'adsorption des métaux lourds par l'argile marneuse et l'argile de Djabel Debbagh en système fermé (statique)**

La dépollution en batch consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse support et un volume déterminé en solution de polluant de concentration connue.

##### **III.4.1.1.1. Cinétique d'adsorption**

Durant notre travail, nous avons réalisé tout d'abord les cinétiques d'adsorption des différents métaux lourds sur l'argile marneuse naturelle et l'argile de Djabel Dabbegh afin de déterminer la sélectivité des ces dernières vis-à-vis ces adsorbants. Ensuite nous avons étudié l'influence de certains paramètres liés au milieu [température, agitation, pH] sur les cinétiques d'adsorption des métaux sur nos supports.

Pour déterminer les cinétiques d'adsorption des métaux lourds sur les argiles étudiées à température ambiante, un volume de 0,3 litre de solution contenant le métal de concentration de 100 ppm est mis en contact, au temps  $t=0$ , avec une quantité de 1g d'adsorbant dans un bécher de 500 ml.

Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact des mélanges obtenus et une grande homogénéisation de la solution, la vitesse d'agitation est fixée à 400 tours/minutes.

La quantité du métal adsorbée par l'adsorbant est déterminée par la différence entre les concentrations initiale et instantanée de la solution.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Où :

$q_t$  : la quantité fixée de métal en mg/g d'adsorbant.

$C_0$  : concentration initiale du métal [mg/L].

$C_t$  : concentration instantanée du métal [mg/L].

$V$  : le volume de la solution [L].

$m$  : la masse de l'adsorbant utilisé [g].

### III.4.2. Méthode spectrophotométrie d'absorption atomique

Le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisés est de type PERKIN-ELEMER A ANALYST 300, il s'agit de spectrophotomètres avec une atomisation en flamme air-acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments, sa température est de 2300°C environ.

C'est une technique d'analyse précise, la plus employée. Elle étudie l'absorption de lumière par l'atome libre, c'est-à-dire lorsque celui-ci voit l'énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'un orbital électronique à un autre.



**Photo1** : Photo d'un spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER A analyst 300.

### III.4.2.1.Principe

Le principe de cette technique connue depuis un siècle, est basé sur l'absorption d'énergie sous forme de lumière de longueur d'onde spécifique par un atome libre (vapeur) pour se mettre un état excité.

Des atomes libres sous forme de vapeur monoatomique sont donc susceptibles d'absorber des radiations spécifiques, on utilise pour cela une lampe à cathode creuse de même nature que l'élément à doser.

L'absorbance de ce faisceau est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

Loi de Beer-lambert :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon.l.C \quad (2)$$

A : Absorbance ;

$I_0$  : intensité initiale ;

I : intensité finale ;

$\varepsilon$ : coefficient d'extinction molaire ;

$l$  : longueur de la cellule d'adsorption ;

$c$  : concentration.

Les parties principales sont les suivantes :

- La lampe à cathode creuse : contient une anode de forme quelconque et une cathode creuse cylindrique. la cathode constitué de l'élément que l'on veut doser, émet le spectre de raies de cet élément,
- Une cellule d'absorption : composée d'un nébuliseur et d'un bruleur, l'échantillon en solution est aspiré, au moyen d'un capillaire par le nébuliseur, pulvérisé en un aérosol constitué de fines gouttelettes. L'aérosol formé est ensuite conduit, après mélange avec le gaz comburant (air), jusqu'à la flamme du bruleur,
- le système optique et le détecteur.

Le spectrophotomètre d'absorption atomique est une technique utilisée pour le dosage des métaux, il s'agit d'un appareillage de bonnes performances et dont les avantages sont les suivants :

- Méthode sélective et universelle ;
- Dosage de faible concentration ;
- Grande sensibilité ;
- Volume d'échantillon très faible ;
- Analyse rapide ;
- Bonne précision.

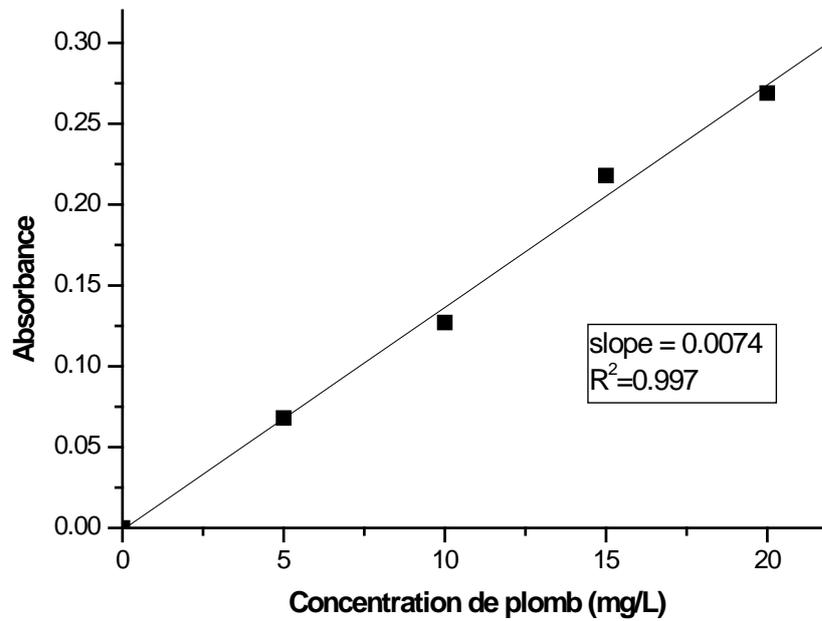
Cependant quelles que soient les performances de l'appareillage, la qualité du résultat ne sera valable que si la préparation et l'introduction de l'échantillon sont correctement effectuées [1].

Les solutions servant à tracer les courbes d'étalonnage de chaque type d'élément métallique ainsi que les paramètres de mesure sont présentées sur le tableau suivant :

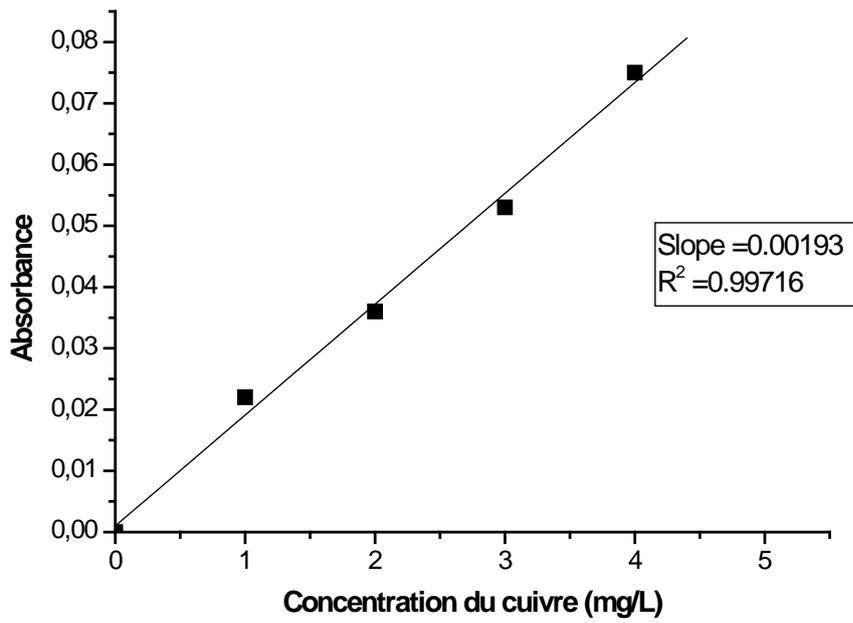
**Tableau III.1 :Solution d'étalonnage des métaux lourds**

	<i>Solution I (ppm)</i>	<i>Solution II (ppm)</i>	<i>Solution III (ppm)</i>	<i>Solution IV (ppm)</i>	<i>Longueur d'onde <math>\lambda</math> (nm)</i>	<i>Maximum de linéarité à (ppm)</i>	<i>Sensibilité (ppm)</i>
<i>Plomb</i>	20	15	10	5	283,3	20	0,45
<i>Cuivre</i>	5	4	3	2	324,8	5	0,077
<i>Zinc</i>	1	0,75	0,5	0,25	213,9	1	0,018

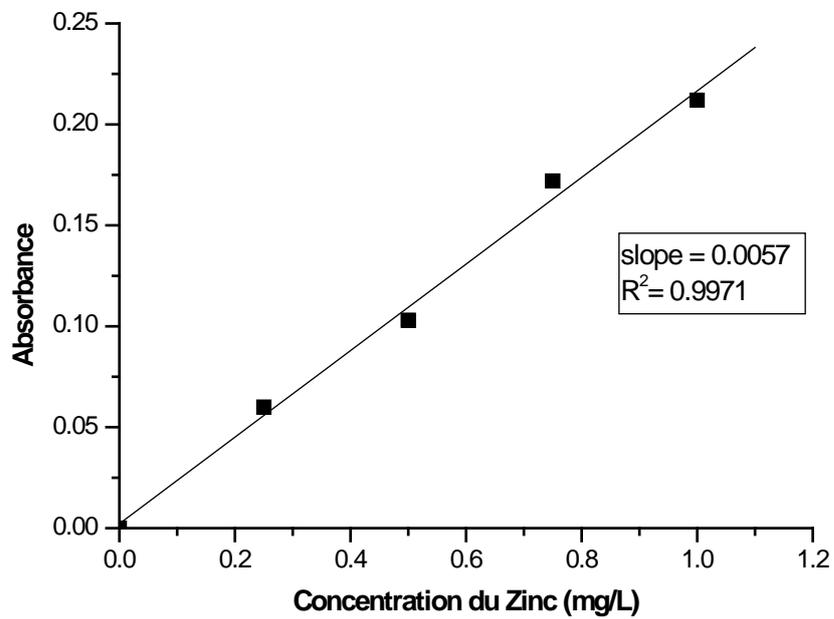
Un exemple des courbes d'étalonnage pour les différents métaux lourds utilisés dans ce travail :



**Figure III.1** : courbes d'étalonnage de plomb.



**Figure.III.2** : courbes d'étalonnage de Cuivre.



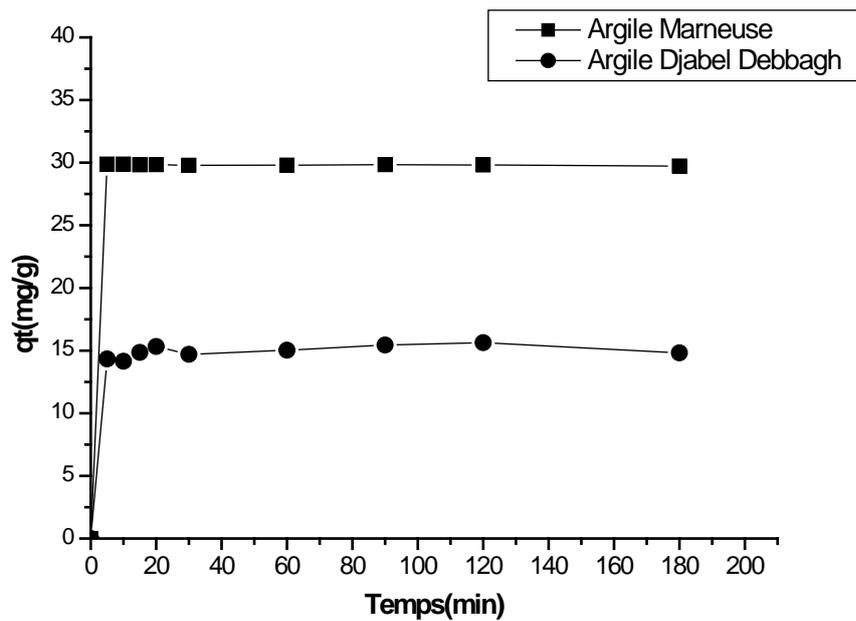
**Figure.III.3** : courbes d'étalonnage de Zinc.

### III.5. Résultats et discussions

#### III.5.1. Cinétiques d'adsorption des métaux lourds sur les argiles étudiées

##### III.5.1.1. Effet du temps de contact

Comme illustrent les figures III.4, III.5 et III.6 qui représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps. On remarque que les cinétiques d'adsorption des métaux lourds sur les argiles utilisées présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du métal sur l'argile dès les premières minutes de contact métal-argile suivie d'une augmentation lente jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.



**Figure III.4** : Cinétiques d'adsorption du Pb(II) sur les Argiles étudiées.

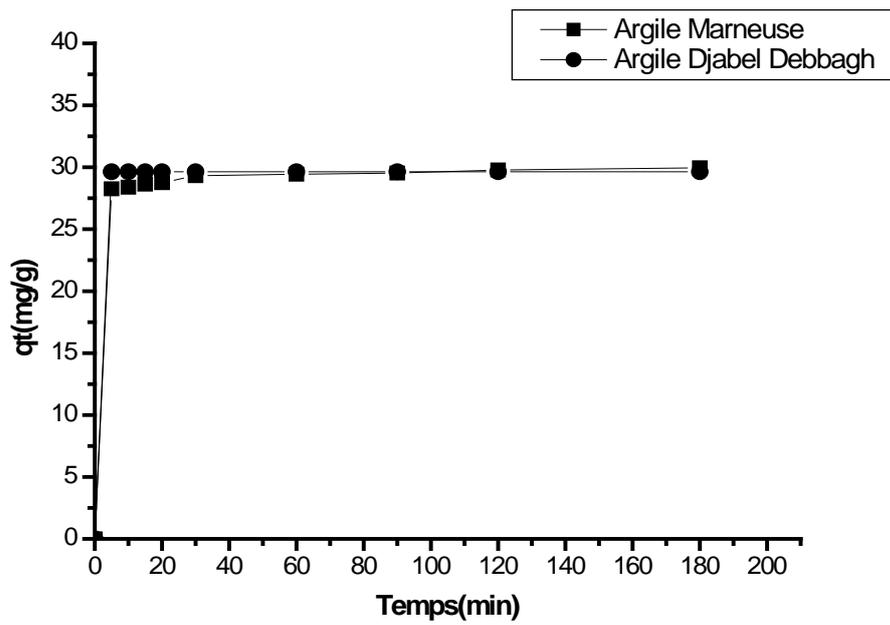


Figure III.5: Cinétiques d'adsorption du Cu(II) sur les Argiles étudiées.

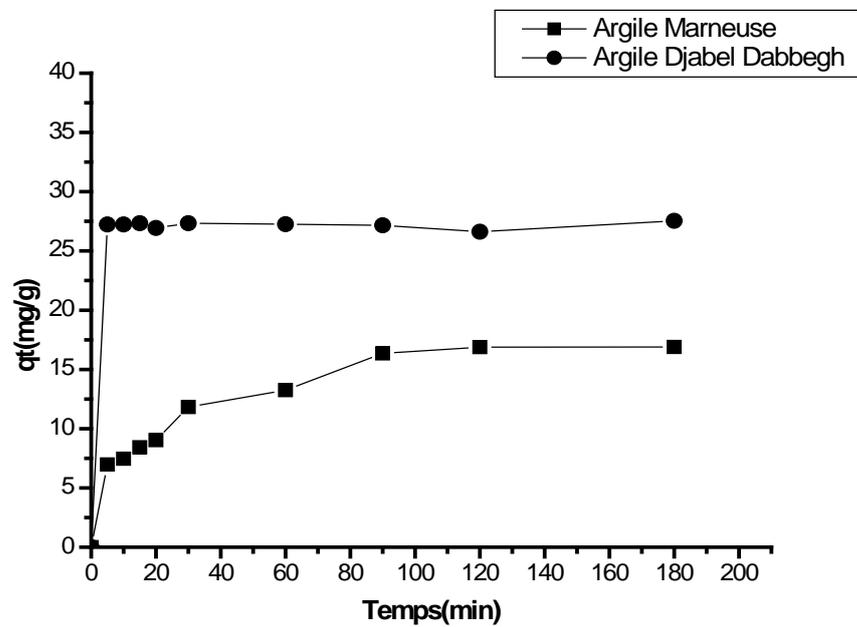


Figure III.6 : Cinétiques d'adsorption du Zn(II) sur les Argiles étudiées.

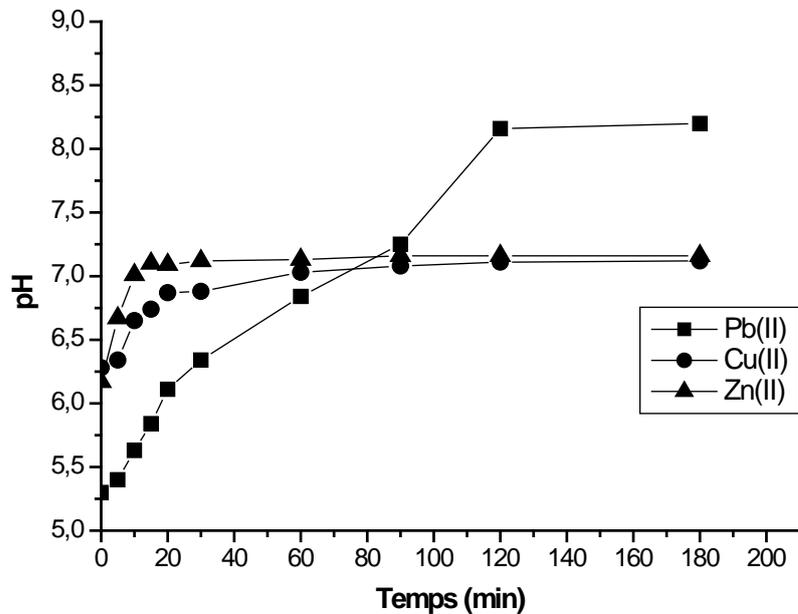
A l'état d'équilibre les argiles étudiées fixent davantage le plomb(II) que le cuivre (II) que lui aussi est mieux adsorbé que le zinc (II).

Le temps d'équilibre d'adsorption des métaux lourds par les argiles étudiées est variable. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

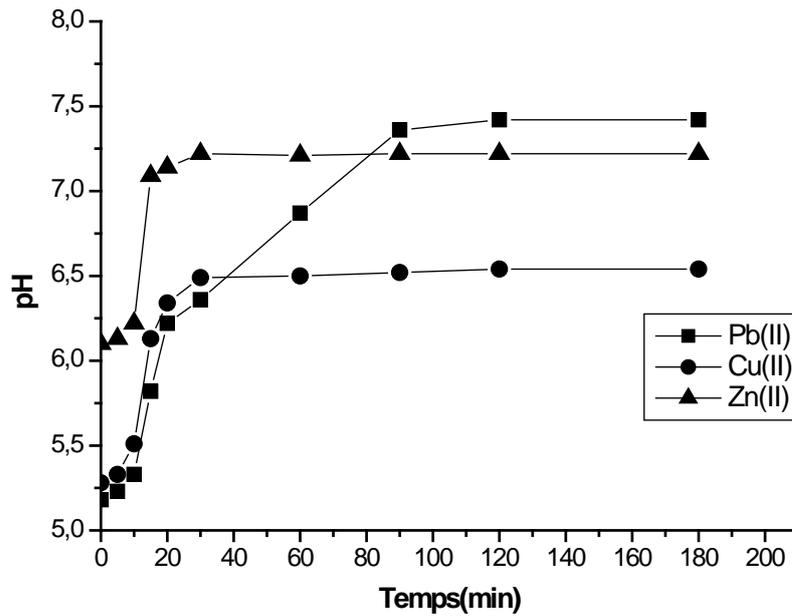
**Tableau III.2** : Résultats obtenus à l'équilibre.

<i>Métal</i>	<i>Quantité fixé à l'équilibre(mg/g)</i>		<i>Temps d'équilibre (min)</i>
	<i>Argile Marneuse</i>	<i>Argile Djabel Debbagh</i>	
<i>Pb (II)</i>	29,72	14.82	180
<i>Cu (II)</i>	29,95	29,63	180
<i>Zn (II)</i>	16.89	27.53	180

Parallèlement, à l'étude cinétique d'adsorption des métaux lourds sur les argiles étudiées nous avons suivi l'évolution du pH initial des solutions qui représentée sur les figure III.7 et III.8.



**Figure III.7** : Evolution du pH des métaux lourds en présence de l'argile marneuse.



**Figure III.8 :** Evolution du pH des métaux lourds en présence de l'argile Djabel Debbagh.

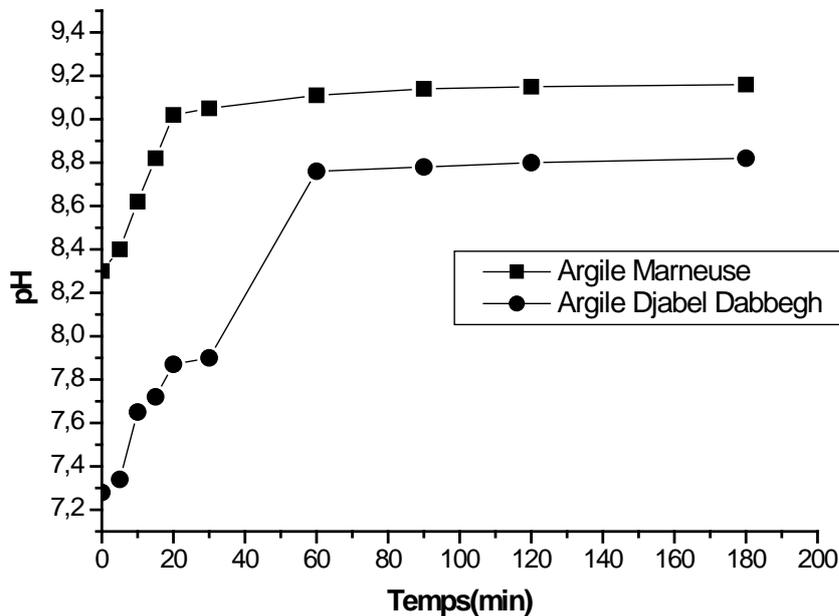
Nous avons constaté une augmentation dans la valeur du pH initial. Les valeurs indiquées sur le tableau montrent aussi que le temps d'équilibre du pH est constant pour les différents métaux lourds. Ce temps d'équilibre est comparable avec ce lui obtenu pour les cinétiques d'adsorption des métaux lourds par les argiles étudiées.

**Tableau III.3 :** la variation des pH.

<i>Métal</i>	<i>Argile Marneuse</i>		<i>Argile Djabel Debbagh</i>		<i>Temps d'équilibre (min)</i>
	<i>pH<sub>i</sub></i>	<i>pH<sub>f</sub></i>	<i>pH<sub>i</sub></i>	<i>pH<sub>f</sub></i>	
<i>Pb (II)</i>	5,30	8,20	5,18	7,42	180
<i>Cu (II)</i>	6,28	7,12	5,28	6,54	180
<i>Zn (II)</i>	6,17	7,16	6,10	7,22	180

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons étudié l'évolution du pH d'une eau distillée en contact avec les argiles étudiées, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. La figure III.9, montre une augmentation très rapide dans la valeur du pH initial de l'eau distillée dès la première minute puisque le pH passe de 8,30 à 9,02 puis se stabilise pour atteindre un pH égale 9,16 après 60 minutes de contact pour l'argile marneuse et passe de 7,28 à 7,82 puis stabilise pour atteindre un pH égale 8,82 après 60 minutes de contact pour l'argile Djabel Dabbegh.

Ceci peut être expliqué par une adsorption des ions  $H_3O^+$  d'eau distillée pour combler le déficit de charge positive existant dans la structure de l'argile ou un échange des espèces cationiques présent dans l'argile et les ions  $H_3O^+$  d'eau distillée.



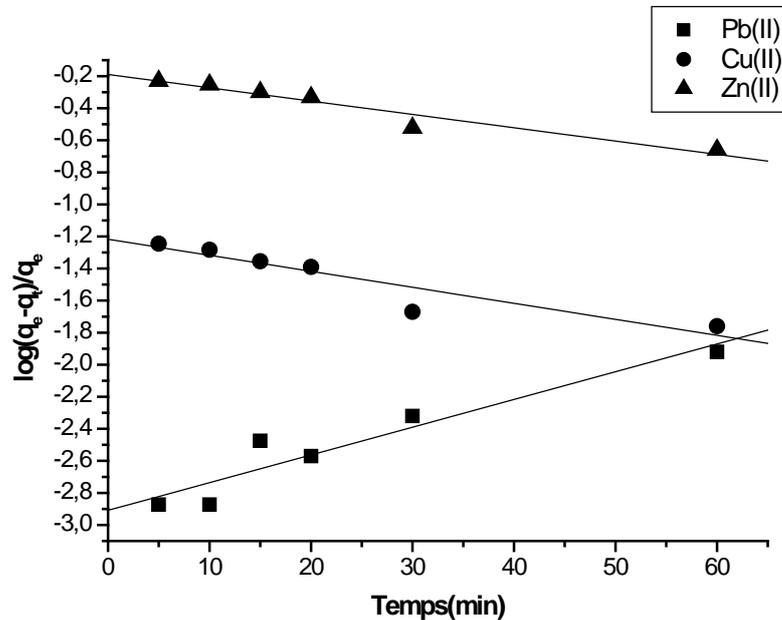
**Figure III.9:** Evaluation du pH de l'eau distillée en présence de l'argile marneuse et argile de Djabel Debbagh.

### III.5.1.2. Détermination des constantes de vitesse

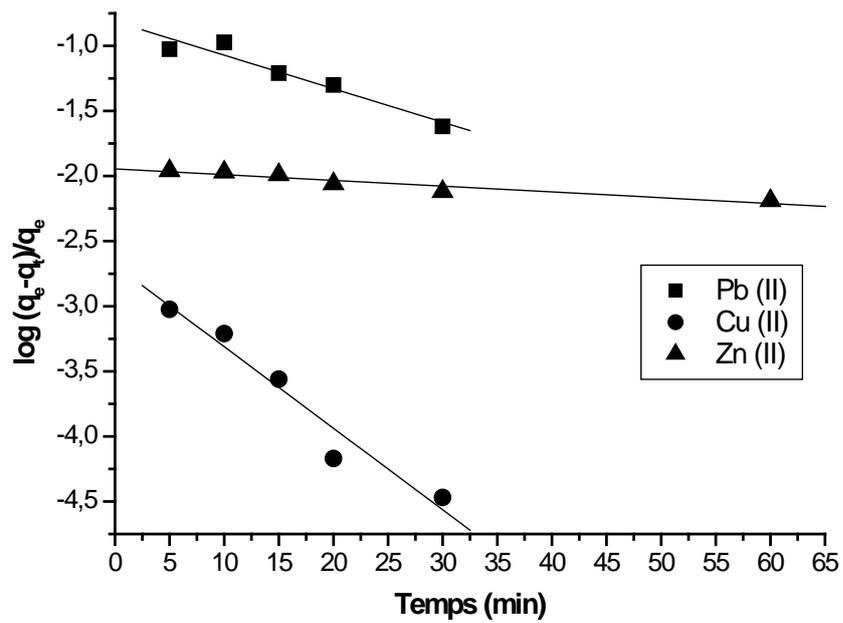
Les constantes de vitesse d'adsorption des métaux sur l'argile marneuse et l'argile de djabel Dabbegh pour le premier, pseudo second ordre et le second ordre sont déterminées graphiquement en portant :

- $\log (q_e - q_t)/q_e$  en fonction du temps pour la détermination de  $k_v$ , pour le premier ordre ;
- $t/q_t$  en fonction du temps pour la détermination de  $K'$ , pour le pseudo second ordre ;
- $1/(q_e - q_t)$  en fonction du temps pour la détermination de  $k$ , pour second ordre.

Les résultats ainsi obtenus sont présentés sur les figures III.10 jusqu'au III.15 respectivement pour le premier ordre, pseudo second ordre et le second ordre.



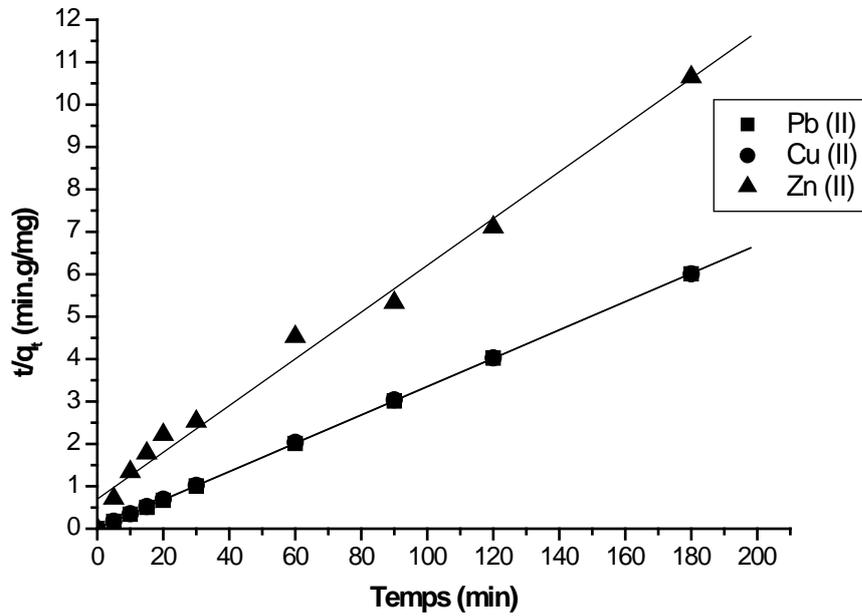
**Figure III.10:** Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux lourds par l'argile Marneuse.



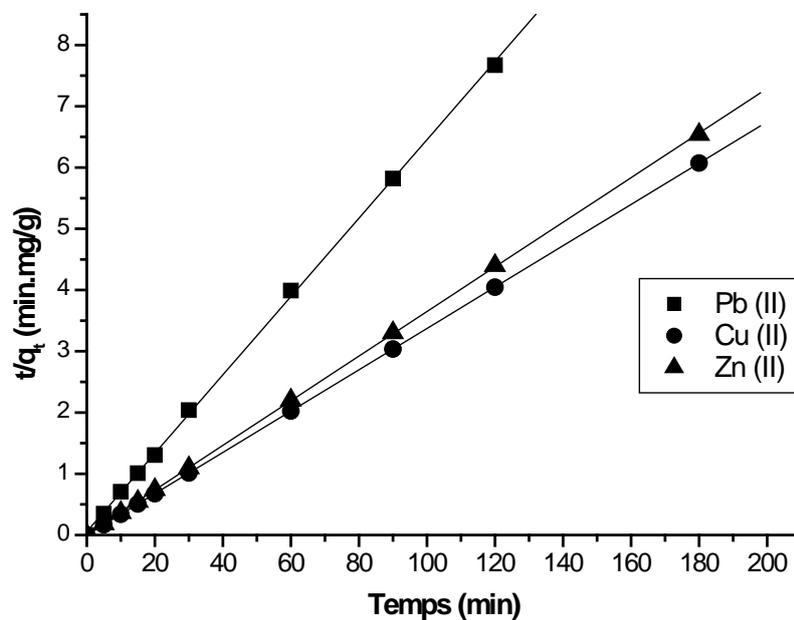
**Figure III.11 :** Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux lourds par l'argile Djabel Debbagh.

**Tableau III.4 :** constantes de vitesse du premier ordre.

Métal	Argile Marneuse		Argile Djabel Debbagh	
	$R^2$	$K_v(\text{min}^{-1})$	$R^2$	$K_v(\text{min}^{-1})$
Pb(II)	0,95	2.90	0,96	0.81
Cu(II)	0,93	1.21	0,97	2.68
Zn(II)	0,96	0.18	0,95	1.94



**Figure III.12 :** Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux lourds par l'argile marneuse.



**Figure III.13 :** Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux lourds par l'argile Djabel Debbagh.

Tableau III.5 : Constantes des vitesses du pseudo second ordre.

Métal	Argile Marneuse			Argile Djabel Debbagh		
	$q_e$ (mg/g)	$K'$ ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$ )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K'$ ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$ )	$R^2$
Pb(II)	29,94	$9,37 \times 10^{-5}$	1	15,87	$2,14 \times 10^{-4}$	0,999
Cu(II)	30,30	$2,12 \times 10^{-5}$	0,999	30,30	$4,00 \times 10^{-3}$	1
Zn(II)	18,18	$2,11 \times 10^{-3}$	0,996	27,77	$9,82 \times 10^{-5}$	0,999

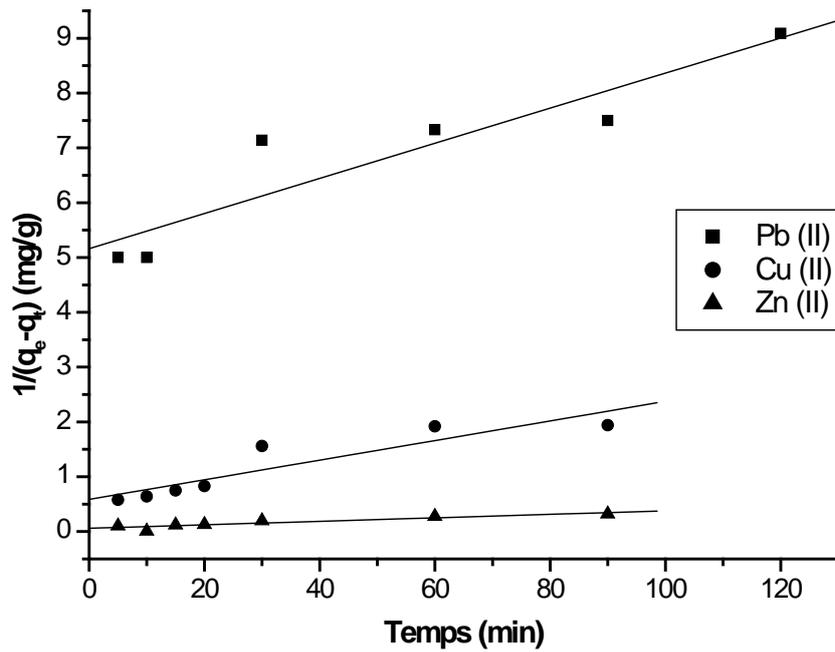
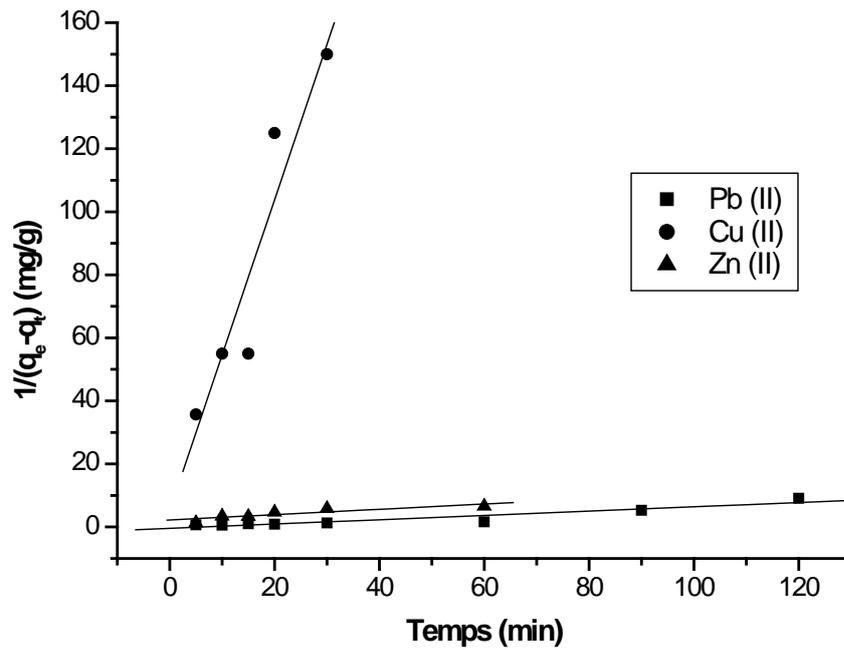


Figure III.14: Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux lourds par l'argile marneuse.



**Figure III.15** : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux lourds par l'argile Djabel Debbagh.

**Tableau III.6** : Constantes des vitesses du second ordre.

Métal	Argile Marneuse			Argile Djabel Debbagh		
	$q_e$ (mg/g)	$K$ ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$ )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$K$ ( $\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$ )	$R^2$
<b>Pb(II)</b>	31,25	5,161	0,93	14,66	-0,431	0,94
<b>Cu(II)</b>	58,82	0,586	0,91	0,203	5,354	0,95
<b>Zn(II)</b>	32,25	0,588	0,92	11,90	2,227	0,88

**Tableau III.7** : Comparaison de la quantité absorbée des différents métaux à l'équilibre par les argiles étudiées entre l'expérience et les modèles utilisés.

Métal	$q_e$ exp (mg/g)		$q_e$ cal (mg/g) Pseudo second ordre		$q_e$ cal (mg/g) second ordre	
	A.M	A.D.D	A.M	A.D.D	A.M	A.D.D
<b>Pb(II)</b>	29,92	15,82	29,94	15,87	31,25	14,66
<b>Cu(II)</b>	29,95	29,63	30,30	30,30	58,82	0,203
<b>Zn(II)</b>	16,89	27,53	18,18	27,77	32,25	11,90

D'après les résultats obtenus indiqués sur le tableau III.4, III.5 et III.6, nous remarquons que le modèle de pseudo ordre est la plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des différents métaux lourds par les argiles étudiées et représente un bon coefficient de corrélation ( $R^2=0,99$ ).

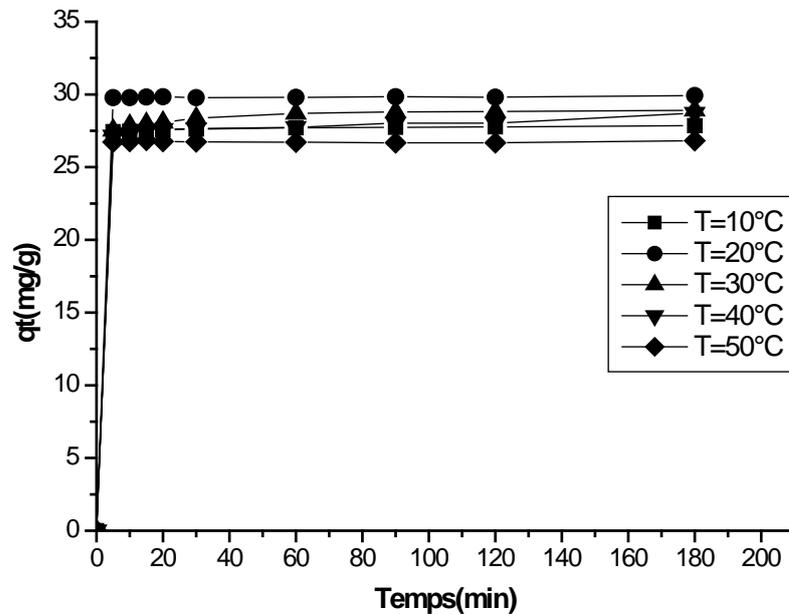
De même et d'après les valeurs de  $q_e$  montrées sur le tableau III.7, on remarque que cette valeur calculée par le modèle de pseudo second ordre est proche à celle déterminée expérimentalement ce que justifié encore que les cinétiques d'adsorption des métaux lourds utilisés par les deux argiles étudiées sont de pseudo second ordre.

### **III.5.1.3. Effet de la température sur l'élimination des métaux lourds par les argiles étudiées**

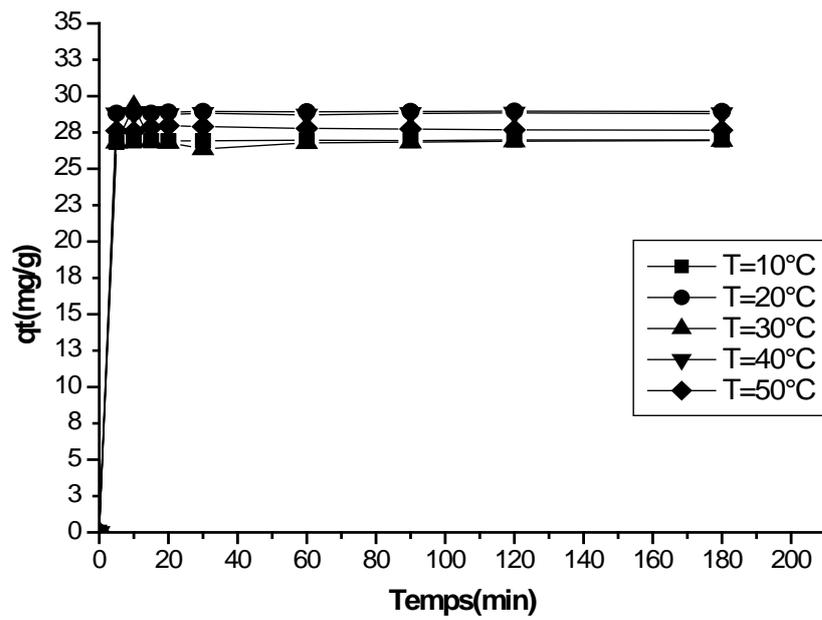
Bien que l'influence de la température sur l'adsorption à été étudiée soigneusement, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée

Pour étudier l'effet de la température sur les cinétiques d'adsorption des métaux lourds par les argiles étudiées, nous avons choisi les températures suivantes : 10, 20, 30, 40, 50 °C.

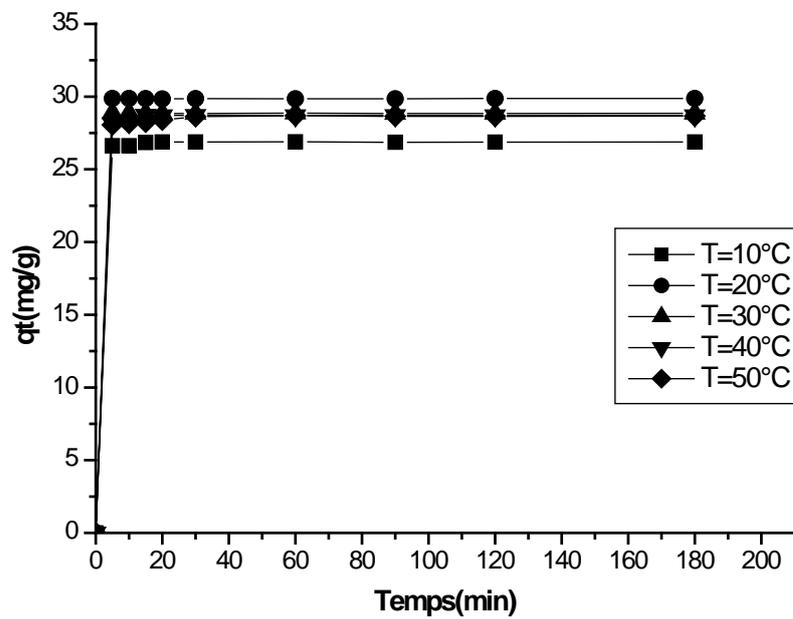
Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.16 jusqu'au III.21 respectivement pour le plomb(II), le cuivre(II) et le zinc(II), indiquent qu'une augmentation de la température provoque une diminution dans la capacité d'adsorption du métal à l'équilibre.



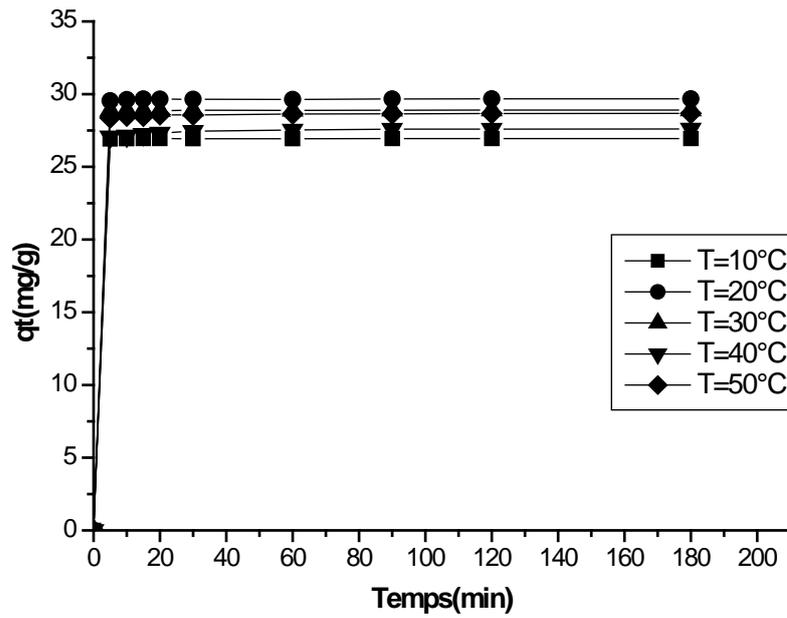
**Figure III.16 :** Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile Marneuse .



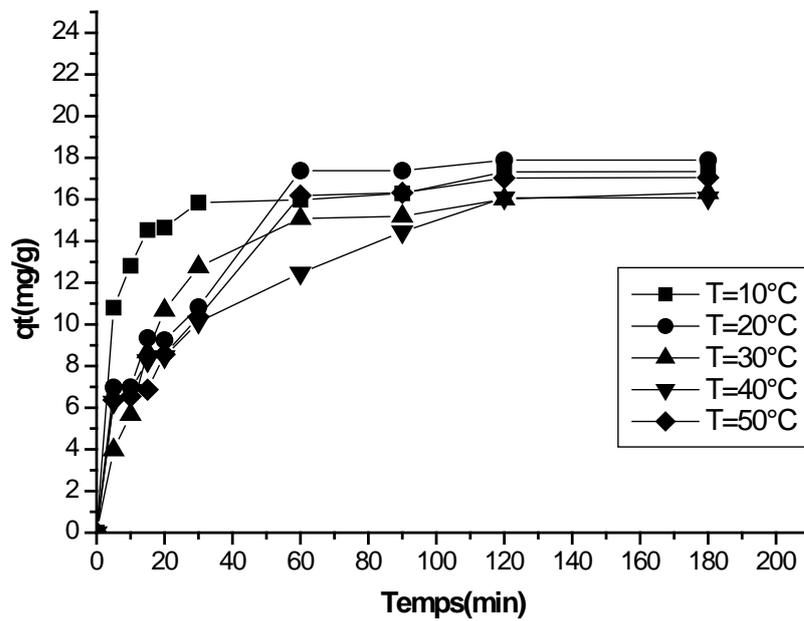
**Figure III.17:** Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) Par l'argile Djabel Debbagh.



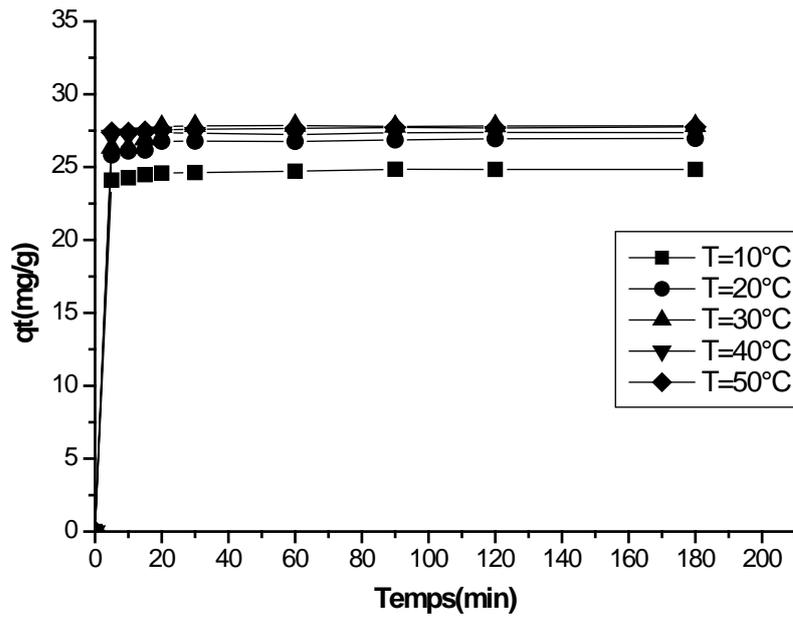
**Figure III.18:** Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) Par l'argile Marneuse.



**Figure III.19:** Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) Par l'argile Djabel Debbagh.

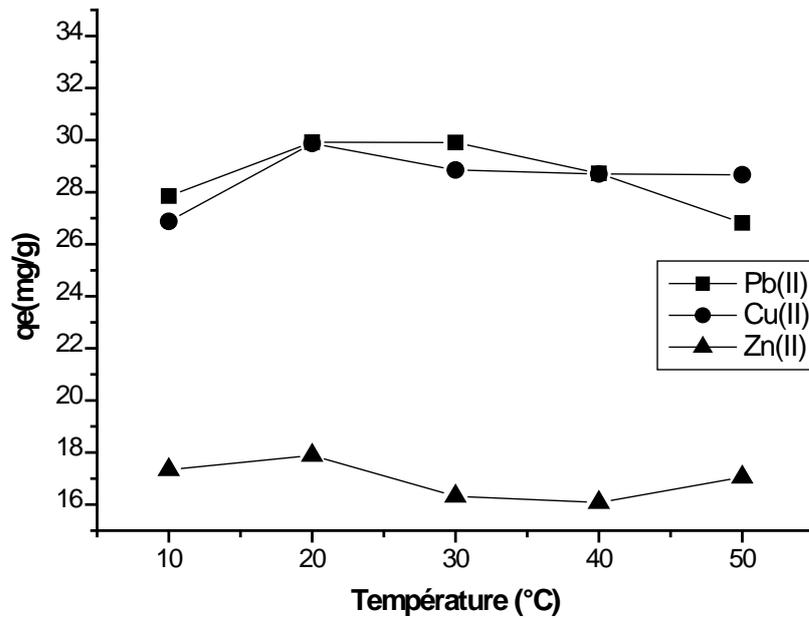


**Figure III.20:** Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) Par l'argile Marneuse.

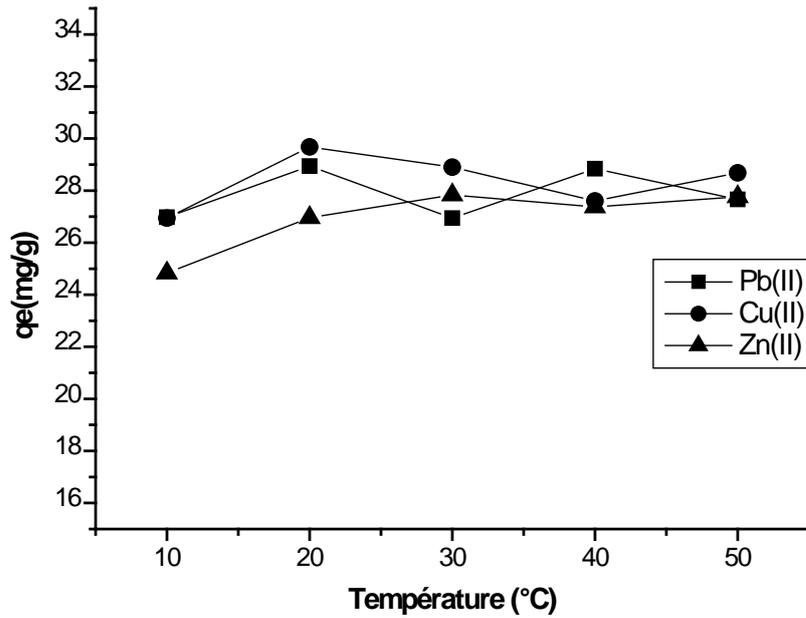


**Figure III.21:** Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) Par l'argile Djabel Debbagh.

Pour mieux connaître l'effet de ce paramètre sur les équilibres nous avons présenté la quantité à l'équilibre en fonction de la température.



**Figure III.22 :** Effet de température sur la quantité d'adsorption des métaux lourds l'équilibre par l'argile Marneuse.



**Figure III.23** : Effet de température sur la quantité d'adsorption des métaux lourds à l'équilibre par l'argile Djabel Debbagh.

La diminution d'adsorption dans l'intervalle de température 10 à 50°C, signifie que les processus d'adsorption des trois métaux sur les argiles étudiées est exothermique. Nous remarquons également que pour la quantité des métaux, la température n'a pas d'influence sur les temps d'équilibre.

Les quantités adsorbées à 10°C et 50°C à l'équilibre des métaux lourds par les argiles étudiées sont données dans le tableau suivant :

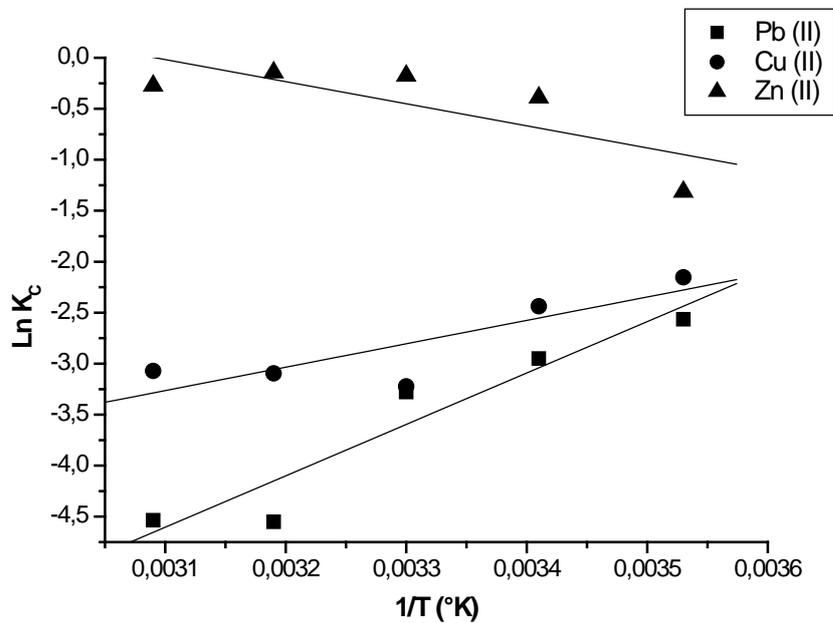
**Tableau III.8** : Quantités adsorbées des métaux lourds à 10 et 50°C .

<i>Métal</i>	<b>Argile Marneuse</b>		<b>Argile Djabel Dabbegh</b>	
	<i>q<sub>e</sub> (mg/g) à 10°C</i>	<i>q<sub>e</sub> (mg/g) à 50°C</i>	<i>q<sub>e</sub> (mg/g) à 10°C</i>	<i>q<sub>e</sub> (mg/g) à 50°C</i>
<b><i>Pb (II)</i></b>	27,85	26,82	26,98	27,66
<b><i>Cu(II)</i></b>	26,88	28,67	26,94	28,68

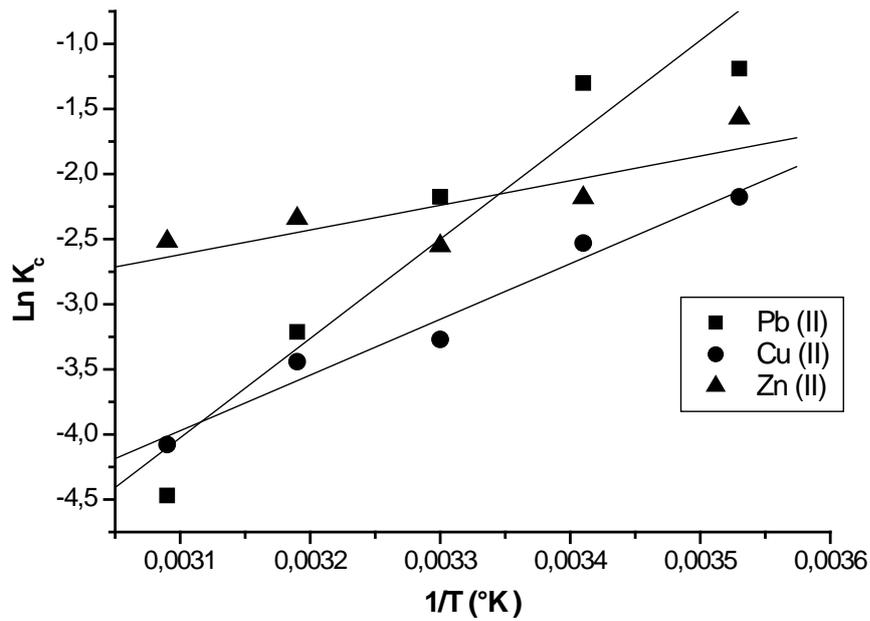
<b>Zn(II)</b>	17,34	17,05	24,84	27,76
---------------	-------	-------	-------	-------

### III.5.1.4. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les chaleurs d'adsorption des métaux lourds sur la marne déterminées graphiquement en portant  $\ln K_c$  en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré Kelvin.  $\Delta H$  représente la pente et  $\Delta S$  est déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine.



**Figure III.24** : Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption des l'argile métaux lourds par marneuse.



**Figure III.25 :** Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption des métaux lourds par l'argile Djabel Debbagh.

Nous avons obtenu sur la figure III.24 et III.25 des droites avec un coefficient de corrélation ce qui nous permet de calculer les  $\Delta H$  d'adsorption des métaux lourds par les argiles étudiées.

**Tableau III.9 :** paramètres thermodynamiques de l'adsorption des métaux lourds par les argiles étudiées.

Métal	Argile Marneuse			Argile Djabel Dabbegh		
	$\Delta H$ (KJ/mole)	$\Delta S$ (KJ/mole/ K)	$R^2$	$\Delta H$ (KJ/mole)	$\Delta S$ (KJ/mole/K)	$R^2$
<b>Pb(II)</b>	0,168	-41,911	0,95	0.230	-63,467	0,96
<b>Cu(II)</b>	0,086	-19,083	0,84	0,143	-35,586	0,98
<b>Zn(II)</b>	-0.055	18,007	0,77	0.070	-15,752	0.82

D'après le tableau III.9, nous avons obtenu des valeurs de  $\Delta H$  positives pour les couples plomb-marne, cuivre-marne et plomb-argile Djabel Debbagh, cuivre-argile Djabel Debbagh, zinc-argile Djabel Debbagh ceci confirme que l'adsorption de ces métaux par l'argile marneuse et argile Djabel Debbagh est endothermique. Ce qui signifie que le système absorbe de la chaleur du milieu extérieur.

Par contre, l'adsorption du zinc par l'argile marneuse est exothermique traduit par une valeur négatif de  $\Delta H$  et signifie que le système dégage de la chaleur au milieu extérieur.

Les valeurs faibles de cette chaleur suggèrent l'existence d'une adsorption physique qui mettait en jeu des forces d'attraction faibles de types Van Der Wals.

Les valeurs négatives de l'entropie pour les couples plomb-marne, cuivre-marne et plomb-argile Djabel Debbagh, cuivre-argile Djabel Debbagh, zinc-argile Djabel Debbagh montrent que l'adsorption de ces métaux sur les argiles étudiées est accompagnée par un ordre du milieu. Ce résultat montre que les molécules des métaux adsorbées sur la surface de des argiles étudiées sont organisées par rapport à la situation dans la phase aqueuse.

Par contre, pour le couple zinc-marne, nous avons trouvé une valeur positive de  $\Delta S$ , qui suggère que les molécules de zinc sont adsorbées d'une manière aléatoire sur la surface de la marne.

### **III.5.1.5. Effet de pH**

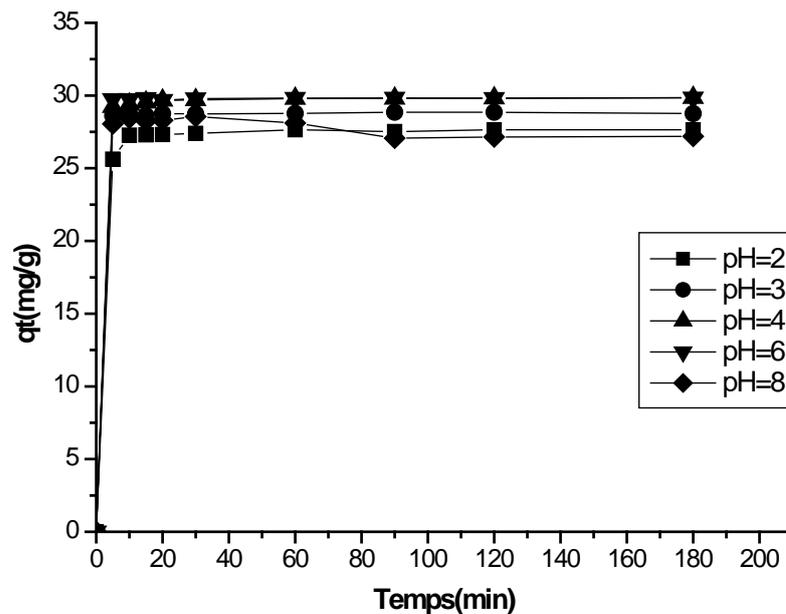
Pour étudier l'influence du pH sur les cinétiques d'adsorption des métaux lourds par les argiles étudiées, nous avons choisi les pH suivants : 2, 3, 4 et 5 pour le cuivre et le zinc et 2,3, 4, 6 et 8 pour le plomb.

D'après ces résultats, il ressort que l'adsorption des métaux lourds sur la marne argileuse et argile Djabel Dabbegh dépend fortement du pH.

Le maximum d'adsorption des métaux lourds sur la marne argileuse et argiles Djabel Debbagh est obtenu à pH élevé.

-Pour le zinc (la figure III.30), l'adsorption est très faible à pH égale à 2 alors à pH compris entre 4 à 5 nous avons obtenue une quantité de l'ordre de 26 mg /g pour le couple zinc-argile marneuse . De même pour l'adsorption du zinc par l'argile de Djabel Debbagh est faible à pH égale 2 (la figure III.31).

-Pour le cuivre (la figure III.28 et III.29), nous avons obtenue une bonne adsorption a pH égale 4 et 5 pour les couples cuivre-argile marneuse et cuivre-argile Djabel Debbagh avec des quantités de l'ordre de 28 mg/g. les meilleures adsorption sont obtenus à pH égale 5 pour les deux argiles étudiées. Enfin pour le plomb (la figure III.26 et III.27), nous avons remarqué que la meilleure adsorption est enregistrée entre pH 6 et 8 pour le couple plomb-argile marneuse par contre l'adsorption est très faible pour le couple plomb-argile Djabel Debbagh.



**Figure III.26:** Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile Marneuse.

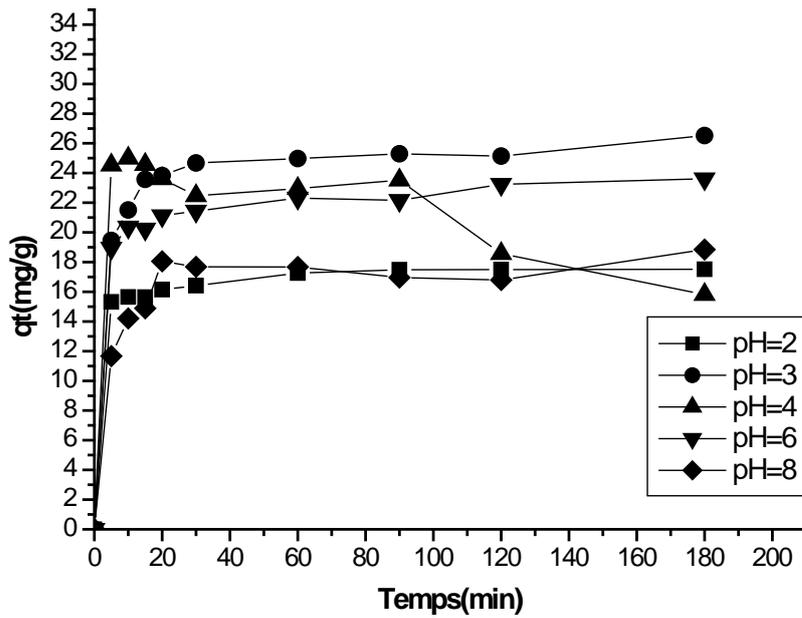


Figure III.27: Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile Djabel Debbagh.

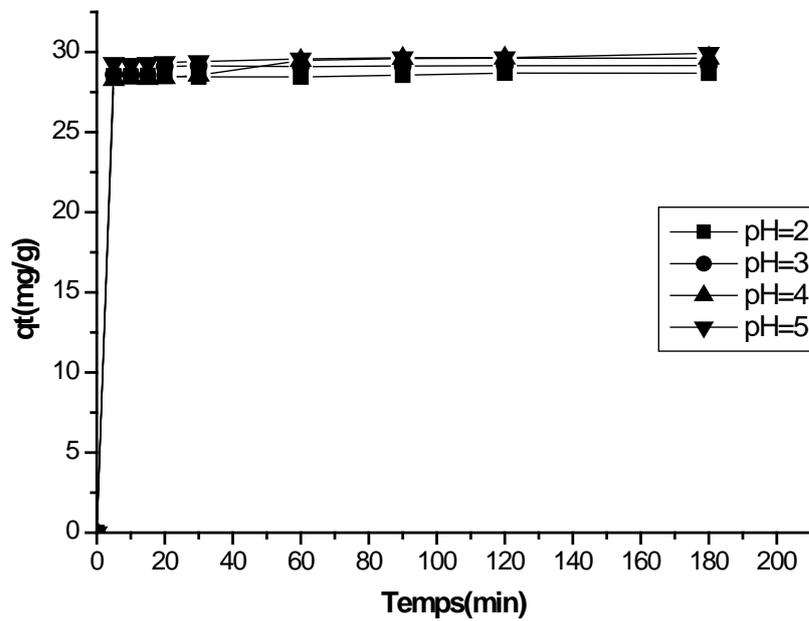


Figure III.28: Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) par l'argile Marneuse.

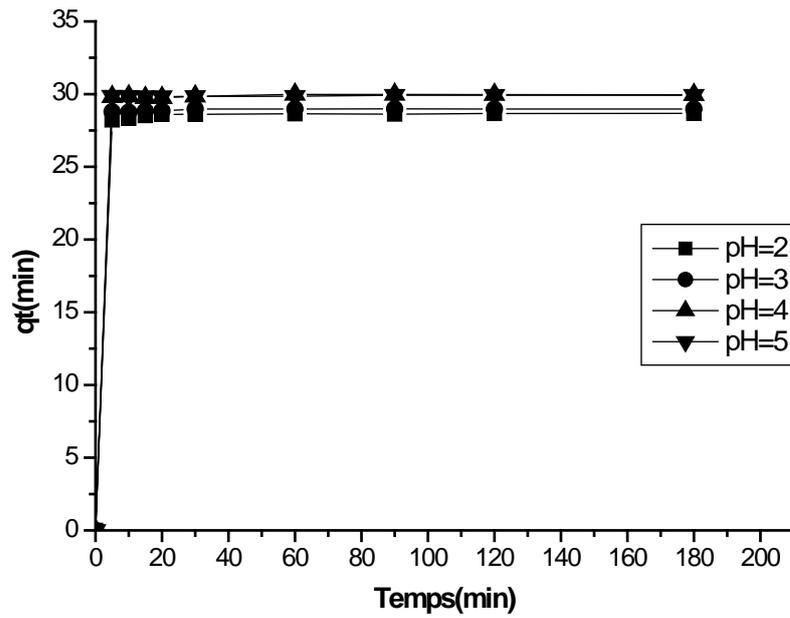


Figure III.29: Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) par l'argile Djabel Debbagh.

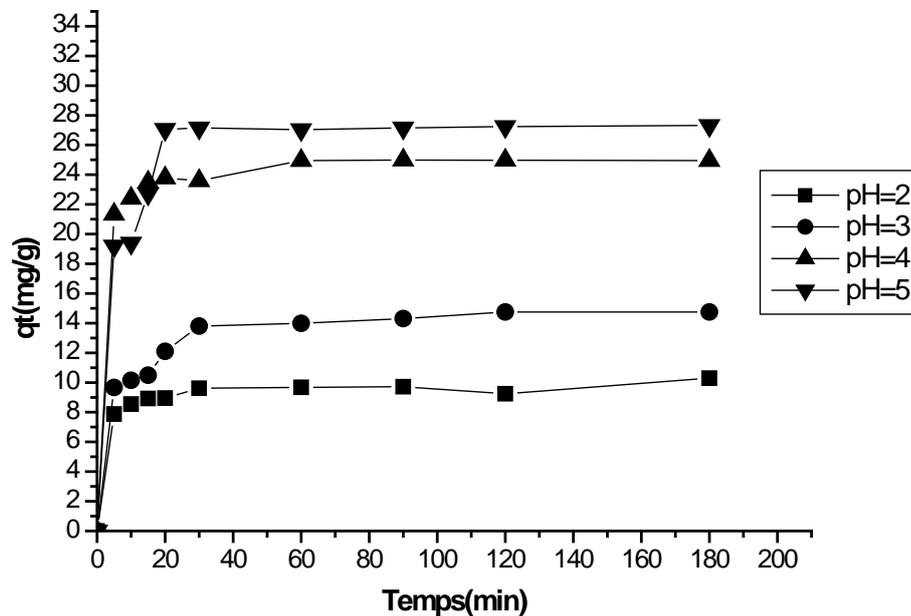
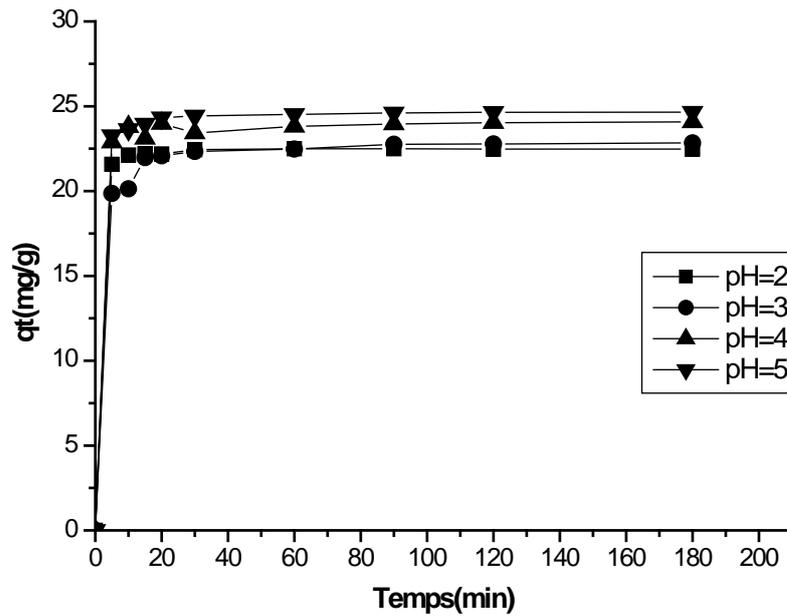


Figure III.30: Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) par l'argile Marneuse.



**Figure III.31.:** Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) par l'argile Djabel Debbagh.

### III.5.1.6. Effet de la vitesse d'agitation

Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption des métaux lourds par les argiles étudiées, nous avons choisi les vitesses d'agitations suivantes : 0 tr/min (absence d'agitation), 400 tr/min (agitation moyenne) et 900 tr/min (agitation max).

D'après les résultats illustrés sur les figures III.32 jusqu'au III.37 nous observons que la plus grande capacité d'absorption du métal à l'équilibre est obtenue avec une vitesse d'agitation de 400tr/min, qui assure une bonne diffusion des différents adsorbats vers l'adsorbant utilisé.

Dans le cas de l'absence d'agitation ou agitation maximum, nous remarquons une diminution de la capacité d'adsorption du métal.

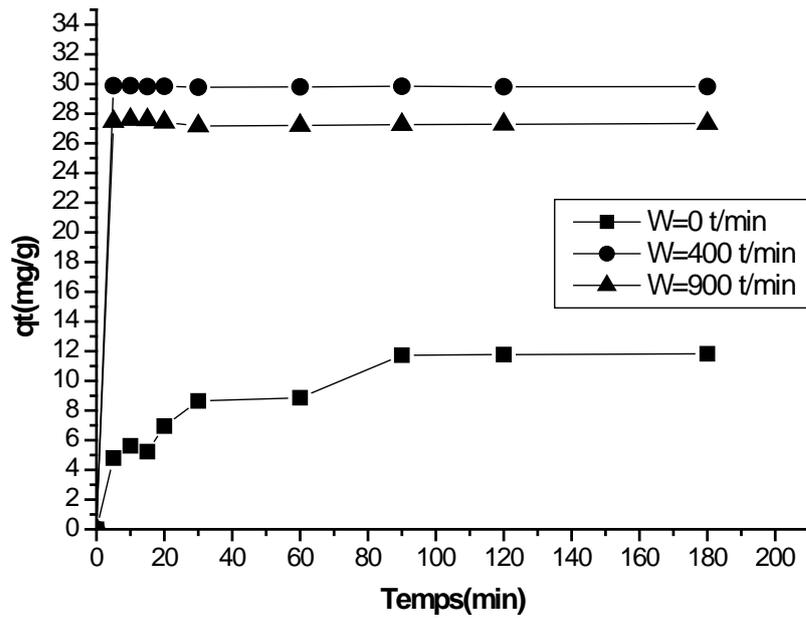


Figure III.32: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile Marneuse.

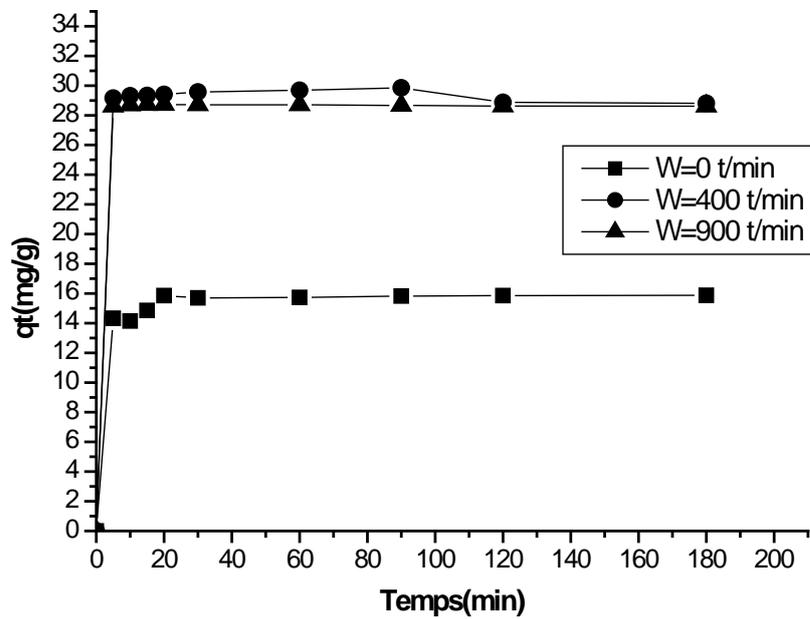
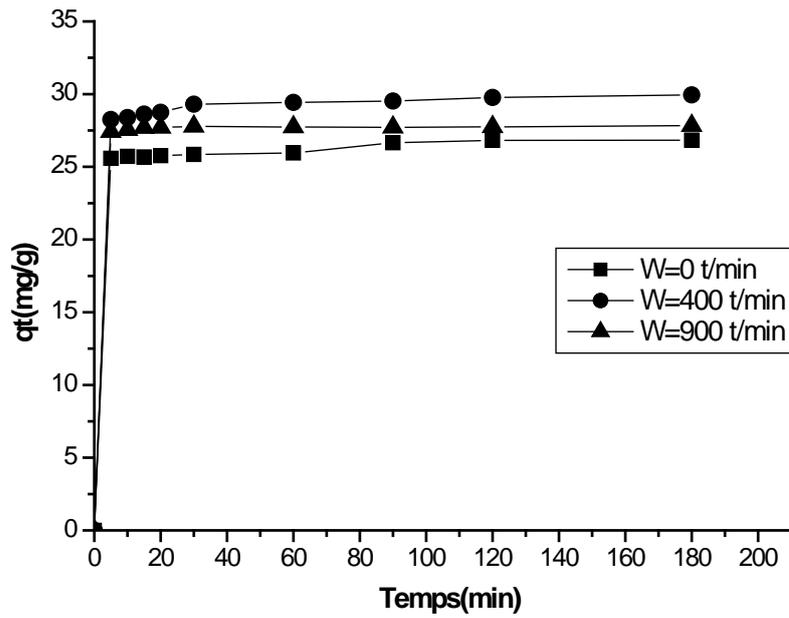
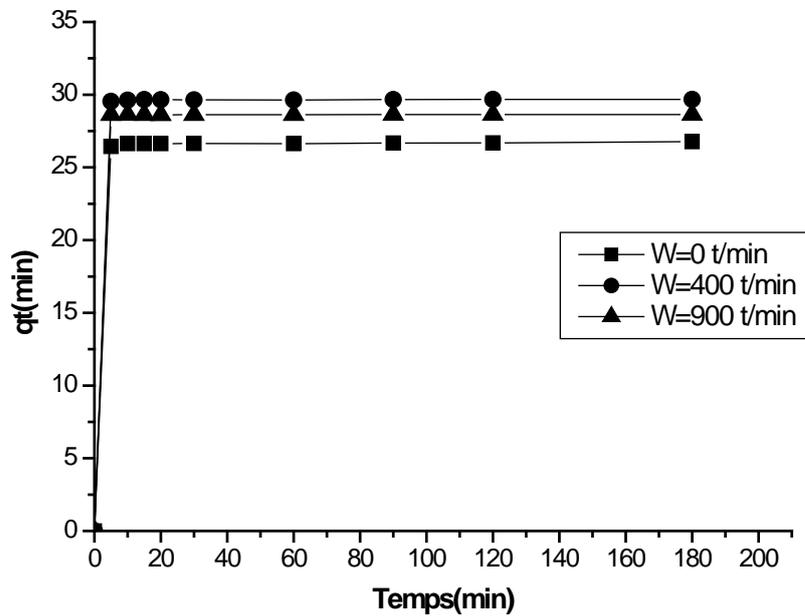


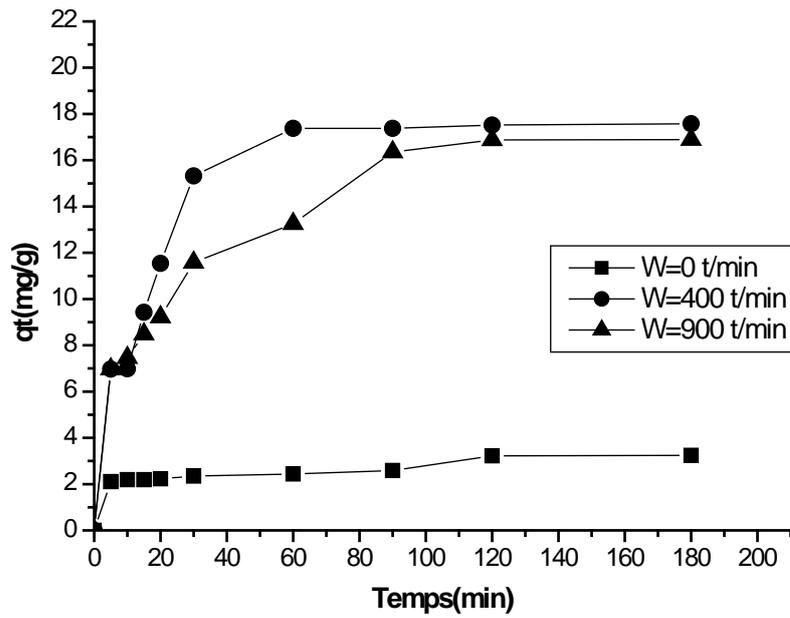
Figure IV.33: Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par l'argile Djabel Debbagh.



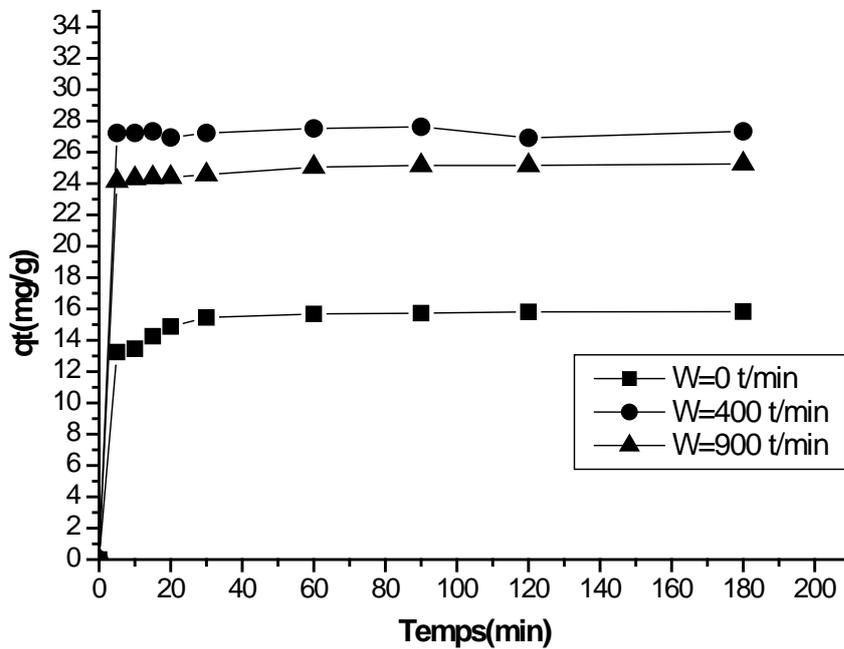
**Figure III.34:** Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) par l'argile Marneuse.



**Figure III.35:** Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) par l'argile Djabel Debbagh.



**Figure IV.36:** Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) par l'argile Marneuse.



**Figure IV.37:** Effet de la vitesse d'agitation sur les cinétiques d'adsorption du Zn(II) par l'argile Djabel Debbagh.

### **Références Bibliographiques**

- [1] Abdellaoui Ch.(2007). « Etudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges » mémoire de magister en génie civil de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [2] Hlavackova P.(2005). « Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies » Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliquées de Lyon-France.
- [3] Koulouchi S. (2007) « Etude expérimentale des mélanges sable-bentonite leur performance comme barrières de confinement dans CET » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.

CONCLUSION  
GENERALE



## **Conclusion Générale**

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle du laboratoire, confirment l'intérêt d'utilisation des argiles algériennes (l'argile marneuse et l'argile de Djabel Debbagh) dans le cadre de traitement des eaux métallifères.

Le processus utilisé durant cette étude est peu coûteux pour diminuer la pollution des espèces métalliques sous l'aspect cinétique et en régime statique.

Les expériences ont montré que :

- Les résultats physico- chimiques obtenus sur l'argile marneuse montrent qu'il s'agit d'une marne aluminosilicate proche de la bentonite qui possède une granulométrie très fine et présentant une surface relativement faible. De même, nous avons constaté que l'argile Djabel Debbagh est proche de la structure kaolinite.
- Les métaux lourds étudiés s'adsorbent sur les deux argiles étudiées (Marne et Djabel Debbagh).
- L'affinité décroissante d'adsorption des métaux lourds par l'argile marneuse et l'argile Djabel Debbagh est la suivante : le plomb (II), le cuivre (II) et le zinc (II).
- Les cinétiques d'adsorption des métaux lourds sont rapides et de même ordre (pseudo seconde ordre) pour les deux types d'argiles étudiées.
- Les capacités d'adsorption des métaux lourds à l'équilibre par les argiles étudiées sont influencées par la vitesse d'agitation et la température du milieu et le pH de la solution.
- Le processus d'adsorption du plomb et de cuivre sur les argiles étudiées est endothermique alors que pour le zinc est exothermique.

Quant au mécanisme d'adsorption des métaux lourds par les argiles étudiées (marne naturelle et argile Djabel Debbagh), est envisagé en perspective.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة فعالية الصلصال ( [مارن] و صاصال جبل دباغ ) على تثبيت بعض المعادن الثقيلة لكالرصاص، النحاس و الزنك والتخلص منها. حيث قمنا بتقنية التثبيت على هذا الاخير الذي اثبت فعاليته على ازالة المعادن الثقيلة. تعتمد هذه التقنية على عدة عوامل منها ( درجة الحرارة، درجة الحموضة وسرعة التحريك). ترتب المعادن الثقيلة من حيث تثبيتها على الصلصال لكالرصاص < الفحاس < الزنك. اظهرت دراسة الانتشار للمعادن الثقيلة التي اجريت على الصلصال المدروس على فعاليته و قدرته على ازالة المعادن الملوثة. واختتمت هذه الدراسة بالنماذج الحركية، الحرارية والانتشار. اظهرت هذه النتائج المحصل عليها مخبريا ان الصلصال له القدرة على معالجة المياه الملوثة .

## الكلمات المفتاحية

تثبيت، رصاص، نحاس، زنك، مارن، صلصال.

## Résumé

L'objectif de cette étude est d'examiner les pouvoirs de rétention des argiles (marne et Djabel Dabbegh) des métaux lourds par des procédés de dépollution (adsorption) et leurs éliminations. Parmi ces techniques utilisées l'adsorption a montré un intérêt pratique pour l'élimination des métaux lourds étudiés à savoir le cuivre, le plomb et le zinc par l'argile marneuse et argile Djabel Dabbegh. Cependant ses performances dépendent de certains facteurs (température, pH et la vitesse d'agitation).

L'affinité des métaux lourds sur les argiles étudiées est la suivante  $Pb > Cu > Zn$ . L'étude menée sur le processus de diffusion a montré la performance de la marne et argile Djabel Dabbegh pour éliminer les polluants métallifères.

Notre travail est clôturé par des modélisations cinétiques, thermodynamiques et diffusionnels. Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation des argiles dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les polluants métallifères.

Mots clés : Adsorption, argile, cuivre, plomb, zinc; marne

## Abstract

The objective of this study is the examine clays retention efficiency (marne and Djabel Dabbegh clay ) of heavy metals by depollution methods (adsorption) and their disposal. Among the used techniques adsorption has shown a practical interest for the removal of the studied heavy metals: copper, lead and zinc in the marne and Djabel Dabbegh clay. However its performance depends on certain factors (temperature, pH and stirring speed. The affinity of heavy metals on clays is  $Pb > Cu > Zn$ . Diffusion studies have shown the performance of the marne and Djabel Dabbegh clays to remove metal contaminants.

This study is enclosed by kinetic, thermodynamic and diffusional modelings. The results obtained showed the practical interest of the use of clays in the field of the depollution of the water contaminated by the mineral pollutants.

Keywords: Adsorption, clay, copper , lead, zinc, marne