

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE IBN KHALDOUN TIARET**  
**FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR**  
**DEPARTEMENT DES SCIENCES EXACTES**

# **THEME**

## **ETUDE DE LA FIXATION DES METAUX LOURDS (Pb, Cd) SUR UNE ARGILE LOCALE (TIARET)**

**Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de :**  
**Magister**  
**Spécialité : Chimie des matériaux pour l'environnement**  
**Par**  
**Hadj BENHEBAL**  
**Sous la direction du docteur :**  
**Messaoud CHAIB**

**DATE DE SOUTENANCE :**

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE IBN KHALDOUN TIARET  
FACULTE DES SCIENCES ET SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT DES SCIENCES EXACTES

# THEME

## ETUDE DE LA FIXATION DES METAUX LOURDS (Pb, Cd) SUR UNE ARGILE LOCALE (TIARET)

Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de :

**Magister**

**Spécialité : Chimie des matériaux pour l'environnement**

**Par**

**BENHEBAL HADJ**

**Sous la direction du docteur :**

**MESSAOUD CHAIB**

**Devant le jury composé de :**

**Dr. A. BOUAZA : Président** Maître de conférences, université de Tiaret

**Dr. M. BELHAKEM: Examineur** Maître de conférences, université de  
Mostaganem

**Dr. A. AMARA : Examineur** chargé de cours, université de Tiaret

**Dr. A. SASSI : Examineur** chargé de cours, université de Tiaret

**Dr. M. CHAIB : Rapporteur** Maître de conférences, université de Tiaret

## **Dédicaces**

**Je dédie ce mémoire à :**

- **Mes parents**
- **Ma femme et mes enfants**
- **Mes frères et sœurs**
- **Tous mes amis**

## Remerciements

Le présent travail a été effectué au laboratoire de recherche « chimie et environnement » de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret.

Mes remerciements vont à mon directeur de thèse, le docteur M.CHAIB maître de conférences à l'université de Tiaret pour m'avoir encouragé, aidé, soutenu et guidé tout au long de ce travail; Qu'il trouve ici l'expression de mes sentiments les plus nobles.

Je manifeste ma profonde gratitude à Mr. A. BOUAZA maître de conférences à l'université de Tiaret pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider le jury de ce mémoire.

Je dois remercier chaleureusement Mr. A. SASSI chargé de cours à l'université de Tiaret pour l'aide et pour avoir accepté de juger ce travail.

Que Mr. M. BELHAKEM maître de conférences à l'université de Mostaganem trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour sa présence à ce jury.

Mes remerciements vont aussi à Mr. A. AMARA maître de conférence à l'université de Tiaret qui a accepté de venir participer au jugement de ce travail.

Toute ma reconnaissance va à Mr. A. DELLAL maître de conférence à l'université de Tiaret pour son aide précieuse.

Mes remerciements à Mr. H. BELARBI maître de conférences à l'université de Tiaret pour ses conseils et son soutien.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Mr. L. BELARBI chargé de cours à l'université de Sidi Bellabes pour l'aide précieuse qu'il a apporté lors de la réalisation de ce travail.

Je voudrais remercier également le Dr B. KHATMI de l'université de Tiaret pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail.

Que mes remerciement vont à Mr. M. ABDALI, président directeur général de SOBRISER de Rahouia pour l'aide et le soutient.

Je voudrais aussi remercier Messieurs M. SASSI et A. DEHBI de l'université de Tiaret pour tous les conseils et l'aide qu'ils n'ont jamais cessé d'accorder à ce travail.

Il m'est aussi agréable de remercier mes collègues et camarades Mesdemoiselles, F. HATTAB, S. CHEKCHOU, S. MILOUDI, M. HENNI, T. BOUMETHERED, M. MOSTFAI, M. GHLEM, Messieurs, M. SASSI, A. HADIDI, A. LARBI, B. MEZAITI, H. CHADLI, A. ALLALI, B. DAHOU, H. BENHAMOUDA, pour leur disponibilité et leur patience lors de la réalisation de ce travail.

En outre, je tiens à remercier tous ceux et celles qui de près ou de loin, d'une façon ou d'une autre, ont collaboré à ce travail.

## Résumé

L'eau est l'élément autour duquel se maintient et se développe la vie car elle est indispensable à la survie de tout être vivant, au développement économique et la protection de l'environnement. Comme on le sait tous, l'équation " l'eau est égale à la vie " est toujours vrai, toujours vérifiable, de telle sorte que personne ne peut la remettre en cause. A notre époque, cette pollution a atteint un degré alarmant et nous nous trouvons de ce fait menacés de disparition voir même " d'extermination massive " .

Dans le présent travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la caractérisation d'un matériau argileux d'un gisement local et l'utiliser comme adsorbant des micro-polluants métalliques ( $Pb^{+2}$ ) et ( $Cd^{+2}$ ) et l'étude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption.

**Mots clés :** eau - pollution - minéraux argileux - C.E.C - adsorption - échange ionique - cinétique de fixation

## ABSTRACT

Water is the element around which and the life developed is maintained because it is essential to survival all to be alive, with the economic development and the environmental protection. As it is known all, the equation " water is equal to the life " is always true, always verifiable, so that nobody can call it into question. At our time, this pollution reached an alarming degree and we are of this fact threatened disappearance to even see " massive extermination ".

In this work, we are particularly interested in the characterization of an argillaceous material of a local layer and to use it like adsorbent of the metal microphone-pollutants ( $Pb^{+2}$ ) and ( $Cd^{+2}$ ) and the study of the influence of some parameters on adsorption.

**Key words:** water - pollution - argillaceous minerals - CEC - adsorption - ionic exchange - kinetics of fixing

## ملخص

الماء هو العنصر الذى تستقر و تتطور حوله الحياة لانه ضرورى لكل كائن حى و كذا للتطور الاقتصادى و للمحافظة على البيئة ادلة صحيحة و محققة دائما بحيث لانعلم جميعا ان المعادلة الماء يساوى الحياة هي مع يمكن لاحد ان يشكك فى ذلك. اه بلغ فى الوقت الراهن درجة كبيرة من الخطورة تجعلنا مهددون جميعا ان تلوث المي بالهلاك. من خلال هذا البحث ركزنا اهتمامنا على دراسة خصائص مادة طينية محلية و استعمالها فى عملية تطهير المياه كمادة مثبتة لشوارد معدني الرصاص و الكاديوم

## الكلمات الاساسية :

الماء-التلوث-الادمصاص-التنقية-لمواد الطينية-لتبادل الايونى



## Liste des abréviations :

<b>O.M.S :</b>	Organisation Mondiale de la Santé.
<b>C.E.E :</b>	Communauté Economique Européenne.
<b>E.T.M :</b>	Eléments en trace métalliques.
<b>C.E.C :</b>	Capacité d'Echange Cationique.
<b>(O) :</b>	Octaèdre.
<b>(T) :</b>	Tétraèdre.
<b>D.D.L :</b>	Double Couche Diffuse.
<b>pH :</b>	Potentiel Hydrométrique.
<b>Q<sub>e</sub> :</b>	Quantité de l'adsorbât .
<b>C<sub>eq</sub> :</b>	Concentration du soluté à l'équilibre.
<b>C<sub>ads</sub> :</b>	Quantité de soluté adsorbée .
<b>m-Eq :</b>	Mélli Equivalent
<b>µm :</b>	Micro mètre.
<b>A.t :</b>	Argile Traitée.
<b>A.t.s :</b>	Argile Traitée Sodique.
<b>Trs/mn :</b>	Tours/mn.
<b>TR(%) :</b>	Taux de rétention.

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> :Représentation schématique d'une particule argileuse.....	14
<b>Figure 2</b> : Représentation de la couche tétraédrique.....	16
<b>Figure 3</b> :Représentation de la couche octaédrique.....	18
<b>Figure 4</b> : structure d'une kaolinite.....	20
<b>Figure 5</b> :Structure d'une illite.....	21
<b>Figure 6</b> : structure des smectites.....	22
<b>Figure 7</b> : structure des chlorites.....	23
<b>Figure 8</b> :Phénomène de substitutions isomorphiques.....	25
<b>Figure 9</b> :Dissociation de groupements hydroxyles.....	26
<b>Figure 10</b> : Représentation Schématique de la double couche diffuse.....	28
<b>Figure 11</b> : Schéma de la couche de STERN et de la couche de GOUY.....	29
<b>Figure 12</b> :Variation du potentiel électrique dans la double couche électrique.....	32
<b>Figure 13</b> :Diagramme de différents types d'interfaces.....	35
<b>Figure 14</b> :Allure des différents types d'isothermes.....	39
<b>Figure 15</b> :Cinétique d'élimination du Pb sur <b>A.t</b> et <b>A.t.s</b> .....	58
<b>Figure 16</b> :Cinétique d'élimination du Cd sur <b>A.t</b> et <b>A.t.s</b> .....	60
<b>Figure 17</b> : Effet de la concentration du plomb sur son adsorption sur <b>A.t</b> et <b>A.t.s</b> .....	64
<b>Figure 18</b> :Effet de la concentration du cadmium sur son adsorption sur <b>A.t</b> et <b>A.t.s</b> .....	66
<b>Figure 19</b> : Effet du pH sur l'adsorption du ( Plomb sur <b>A.t</b> et <b>A.t.s</b> ) .....	70
<b>Figure 20</b> : Effet du pH sur l'adsorption du Plomb sur <b>A.t.s</b> .....	71
<b>Figure 21</b> : Effet du pH sur l'adsorption du cadmium sur <b>A.t</b> .....	73
<b>Figure 22</b> : Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium sur <b>A.t.s</b> .....	74
<b>Figure 23</b> : Isotherme normal ( $Pb^{+2}$ sur <b>A.t</b> ).....	76
<b>Figure 24</b> : Isotherme normal ( $Pb^{+2}$ sur <b>A.t.s</b> ).....	77
<b>Figure 25</b> : Isotherme normal ( $Cd^{+2}$ sur <b>A.t</b> ).....	78
<b>Figure 26</b> : Isotherme normal ( $Cd^{+2}$ sur <b>A.t.s</b> ).....	79
<b>Figure 27</b> : Isotherme de Langmuir ( $Pb^{+2}$ sur <b>A.t</b> ).....	81
<b>Figure 28</b> : Isotherme de Langmuir ( $Pb^{+2}$ sur <b>A.t.s</b> ).....	82

<b>Figure 29</b> : Isotherme de Langmuir ( $\text{Cd}^{+2}$ sur <b>A.t.</b> ).....	83
<b>Figure 30</b> : Isotherme de Langmuir ( $\text{Cd}^{+2}$ sur <b>A.t.s</b> ).....	84
<b>Figure 31</b> : Isotherme de Freundlich ( $\text{Pb}^{+2}$ sur <b>A.t.</b> ).....	86
<b>Figure 32</b> : Isotherme de Freundlich ( $\text{Pb}^{+2}$ sur <b>A.t.s</b> ).....	87
<b>Figure 33</b> : Isotherme de Freundlich ( $\text{Cd}^{+2}$ sur <b>A.t.</b> ).....	88
<b>Figure 34</b> : Isotherme de Freundlich ( $\text{Cd}^{+2}$ sur <b>A.t.s</b> ).....	89

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Valeurs maximales admissibles recommandées par la CEE .....	06
<b>Tableau 2</b> : <b>Composition chimique de l'argile utilisée</b> .....	<b>44</b>
<b>Tableau 3</b> : Composition minéralogique de l'argile utilisée.....	45
<b>Tableau 4</b> : <b>Composition granulométrique de l'argile utilisée</b> .....	<b>46</b>
<b>Tableau 5</b> : Influence du temps de contact sur l'adsorption du plomb.....	57
<b>Tableau 6</b> : Influence du temps de contact sur l'adsorption du cadmium.....	59
<b>Tableau 7</b> : Influence de la concentration initiale des ions $Pb^{+2}$ sur l'adsorption...63	
<b>Tableau 8</b> : Influence de la concentration initiale des ions $Cd^{+2}$ sur l'adsorption....65	
<b>Tableau 9</b> : Influence du pH sur l'adsorption du plomb sur <b>A.t</b> et <b>A.t.s</b> .....	69
<b>Tableau 10</b> : Influence du pH sur l'adsorption du cadmium sur <b>A.t</b> et <b>A.t.s</b> .....	72
<b>Tableau 11</b> : Les capacités d'échange des argiles.....	80
<b>Tableau 12</b> : Les valeurs des capacités d'adsorption tirées des isothermes de LANGMUIR.....	85
<b>Tableau 13</b> : Les constantes du modèle de Freundlich.....	90

## INTRODUCTION GENERALE

La planète où nous vivons se trouve menacée, au jour le jour, par de graves et sérieux problèmes écologiques dont nous devons immédiatement prendre conscience .

L'état de l'écho-système se fragilise ainsi à une cadence affreuse à cause du développement de la démographie et de la croissance industrielle. Il est vrai que l'accroissement industriel comporte d'immenses bénéfices aussi bien sur le plan économique et social et apporte une nette amélioration de notre niveau de vie. Cependant le revers de la médaille fait que cet essor industriel s'accompagne de nuisances de nature biologiques, physiques et chimiques, qui se répercutent à court terme ou à long terme sur notre organisme .

Cette citation de « DAVID COOK », nous met sérieusement en garde contre la gravité et la lourdeur des conséquences de cet état de fait : « nous sommes l'espèce la plus puissante de la planète, et à ce titre, nous avons le pouvoir de tuer ou de sauvegarder les espèces sauvages, de détruire ou de préserver les paysages qui nous entourent » [ 1 ] .

Actuellement l'eau est menacée par la pollution de toute part, le monde moderne vit dans la crainte de cette pollution envahissante qui touche plus facilement les eaux dites de surface et qui est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse; ce qui a fait écrire que « le temps des rivières est fini, celui des égouts commence » [ 2 ] . La présence des métaux dits lourds tels que le Plomb, le Cadmium, le Mercure et d'autres dans les eaux, aussi bien de surface que souterraines est d'origine naturelle et humaine; l'altération naturelle des roches et le lessivage des terrains miniers conduit à la dissolution des métaux. En effet, l'utilisation des métaux lourds dans l'industrie est très variée ( comme catalyseur, ou comme matière première, dans les unités de traitement de surfaces, dans la fabrication des colorants, des pesticides, des engrais .....).

Ces dernières années plusieurs études ont montré l'intérêt que peuvent présenter les argiles comme matériau adsorbant et échangeur d'ion pour éliminer certains polluants de l'environnement « la présence des couches argileuses naturelles ou

artificielles joue un rôle fondamental dans la protection des eaux souterraines contre la pollution ». [ 3 ] Ce ci est dû au propriétés qu'elles possèdent, une large surface interne et une grande capacité d'échange ionique .

Notre travail se compose de quatre chapitres :

Le premier chapitre présente les différentes formes de la pollution hydrique, en insistant sur celle causée par les métaux lourds qui font l'objet principale de cette étude.

Le deuxième consiste en une étude bibliographique sur les argiles en général (caractéristiques et propriétés physico-chimiques).

Le troisième chapitre traite les phénomènes de surface.

Le dernier chapitre est consacré aux protocoles expérimentaux ainsi que les interprétations des résultats.

**CHAPITRE - I -**

**POLLUTION   HYDRIQUE**

## **I.1- INTRODUCTION :**

La pollution des eaux de diverses natures et de diverses origines se manifeste généralement sous quatre formes principales : Elle peut être d'origine organique, micro biologique, toxique ( minérale ou organique ) ou enfin être uniquement d'origine minérale par le rejet de produits (exemple les produits fertilisants ). [ 4,5 ]

Nous, nous proposons d'aborder successivement les différentes formes de pollution en précisant dans la mesure du possible les conséquences éventuelles sur l'individu.

## **I.2- POLLUTION MICRO-BIOLOGIQUE**

Les eaux d'égouts contiennent une multitude d'organismes vivants apportés par les excréments d'origine humaine ou animale .

La nature de la population bactérienne est très variée et il n'est pas possible d'en faire ici, un inventaire complet.

Notons toutefois la présence importante de Staphylocoques, Stréptocoques, Salmonelles, Exherichiacoli, Klebsiellescloaca, Shigeles et autres.

Le rôle de ces bactéries comme témoin de pollution est connu depuis long temps et différents rapports ont été établi entre la contamination des eaux, la présence des bactéries et les maladies déclarées chez les individus présents dans le voisinage immédiat de la zone de rejets .

Il est vrais que c'est dans l'appareil digestif que naissent les premières réactions et le développement des parasitoses digestifs dont on distingue deux grandes familles principales, les Protozoaires et les Métazoaires.

Il existe par ailleurs de nombreuses autres bactéries comme celles responsables d'abée ( Flavobactirium, Chromobacterium serattia.) et également une autre catégorie de bactéries constituée par les mycobacteries responsable de tuberculose[ 4 ].

## **I.3- POLLUTION ORGANIQUE :**

La pollution organique constitue souvent la fraction la plus importante d'autant plus que dans son acceptation la plus large, elle pourrait être considérée comme résultante de diverses activités (urbaines, industrielles, artisanales et rurales ) [ 4,6,7 ]



### **I.3.1- LES MATIERES ORGANIQUES BANALES :**

Il s'agit essentiellement des protides, lipides et glucides .

### **I.3.2- LES DETERGENTS :**

Les détergents (les composés tensioactifs ) sont classés dans les trois catégories suivantes [ 4 ] :

#### **a- Les détergents anioniques :**

Résultent souvent d'une combinaison alcool lourd et acide sulfurique.

#### **b- Les détergents cationiques :**

Ils dérivent souvent de la pyridine ou de bases quaternaires.

#### **c- Les détergents non ioniques :**

Ils sont obtenus par condensation de l'oxyde d'éthylène avec les acides gras, les alcools, les phénols, les amines, les esters .....etc.

### **I.3.3 - SUBSTANCES ORGANIQUES TOXIQUES :**

La toxicité présente dans les eaux usées peut être d'origine organique, parmi les substances organiques toxiques, on peut citer : les pesticides, les hydrocarbures et les produits organiques de synthèse industrielle(aldéhydes, phénols, produits azotés ... ....etc ) [ 4 ].

### **I.4- POLLUTION MINERALE :**

Il s'agit de la pollution métallique industrielle dont le rejet dans les eaux d'égouts perturbe l'activité bactérienne en station de traitement, mais dont les concentrations résiduelles peuvent intervenir indirectement sur notre organisme à travers la chaîne alimentaire.

Certains de ces métaux peuvent être toxiques comme ( Cadmium, Chrome, Mercure, Plomb, l'Arsenic,.....), d'autres éléments sont considérés comme indésirables et peuvent présenter des inconvénients au consommateurs d'ordre organoleptiques : goût, saveur, coloration, c'est le cas pour le cuivre, le zinc, le fer, le manganèse et d'autres [4,8].

## I.5 – GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS TOXIQUES :

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal doté d'un éclat particulier, caractérisé par une masse volumique élevée, généralement supérieure à 5 grammes par cm<sup>3</sup>, bon conducteur de chaleur et d'électricité ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité se combinant ainsi avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie[ 09 ]. Les métaux lourds sont des micro polluants de nature à entraîner beaucoup de nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles . Les scientifiques préfèrent l'appellation «éléments en traces métalliques» (E.T.M),[ 10 ] et les concentrations limites admissibles pour les différents ions correspondants sont fixées réglementairement sous formes de normes éditées par les organismes nationaux ou internationaux ( organisation mondiale de la santé, communauté européenne..... ), on trouvera en tableau -1-, les valeurs données par le dernier décret français d'application des recommandations de C.E.E (novembre 1987) [ 11 ].

Paramètres	Fe	Mn	Cu	Zn	Ag	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb
Valeurs Max ( mg/l )	0,2	0,05	1,0	5,0	0,01	0,05	0,005	0,05	0,001	0,05	0,05

**Tableau 1 :** Valeurs maximales admissibles recommandées par la C.E.E

Parmi ces micro polluants, on a essayer de présenter les éléments jugés plus toxiques (plomb, mercure, cadmium , et le chrome ) aux quels est ajouté l'arsenic, en se basant sur leurs conséquences sur la santé .

### I.5.1 – Toxicité du Plomb : ( Pb )

#### a – Origine :

Le plomb (Pb) est un métal gris, brillant et de couleur grise bleuâtre sur les surfaces fraîchement entaillées [ 12 ]. Il est issu d'un minerai connu sous le nom de

Galène, au début son utilisation était liée directement à la métallurgie, mais depuis un siècle, la révolution industrielle à entraîner de nouvelles utilisations et une augmentation exponentielle de sa productivité [ 13,14 ].

De ce fait, le plomb peut être présent en grandes quantités dans de nombreux milieux de travail ou dans les espaces destinés aux loisirs ;

- Fonderie
- Cours de ferraille
- Manufactures de batteries ou entrepôts de récupération de vieilles batteries
- Ateliers de soudure au plomb (plomberie, électronique, mécanique )
- Usines de fabrication de peinture contenant du plomb (peinture métallique ).

#### **b – Effet sur la santé :**

Le plomb inorganique est un poison métabolique et un inhibiteur enzymatique (sa concentration dans le sang ne doit pas dépasser 0.2 à 0.8 mg.L<sup>-1</sup>. Il agit également sur le système nerveux central, son intoxication chronique constitue ce qu'on appelle le «saturnisme » [ 11,12,14,16 ].

### **I.5.2 – Toxicité du Mercure : ( Hg )**

#### **a – Origine :**

Le mercure (Hg) est un métal blanc argent, brillant, liquide à température ambiante[ 12 ], c'est le seul métal liquide à cette température, et c'est aussi le seul métal dont la température d'ébullition soit inférieure à 650 °C ( elle est de 357 °C ), [ 18 ]

Les sources d'émissions du mercure sont extrêmement nombreuses par exemple durant l'extraction et le grillage du minerai de cinabre (sulfure de mercure) ,2 à 3 % du métal traité est libéré sous forme de vapeur ou de particules ; En raison même de leur toxicité certains des composés comme le chlorure mercurique ou l'acétate de phenyl mercurique sont employés comme fongicide et bactéricide pour l'enrobage des semences. Ces composés ne sont pas récupérés et diffusent intégralement dans le sol[ 19 ] .

Le mercure est largement utilisé dans l'industrie chimique et est employé dans la fabrication de certains appareillages de mesure. Dans L'industrie pharmaceutique, on l'utilise dans la fabrication des antiseptiques ou des diurétiques [ 18 ].

**b – Effet sur la santé :**

Comme le mercure est un métal très réactif, il peut se lier dans l'organisme au molécules qui constituent la cellule vivante ( acides nucléiques, protéines ,..... ), en modifiant leurs structures ou en inhibant leurs activités biologiques. Cet élément est à l'origine de pas mal de maladies professionnelles et l'intoxication que provoque le mercure s'appelle hydrargie ou hydrargisme, cette intoxication se caractérise par des lésions des centres nerveux puis se traduisant par des tremblements et des difficultés d'élocution et des troubles psychiques. [ 19,20 ].

**I.5.3 – Toxicité du cadmium : ( Cd )**

**a - Origine :**

Le cadmium est un élément naturel présent dans certains minerais ( notamment ceux du Zinc ) sous formes d'impuretés. Ce métal était inconnu jusqu'à ce que ses caractéristiques physico-chimiques soient mises en évidence et utilisées notamment dans les batteries. Le cadmium a été abondamment utilisé dans des utilisations diffuses pour protéger la corrosion (cadmiage) ou comme stabilisant pour les plastiques et les pigments [ 12,20 ].

**b – Effet sur la santé :**

L'exposition à des doses même faibles de cet élément peut être sujette à des conséquences importantes pour la santé. Aussi en plus de ses effets irritants pour le nez, le système respiratoire et digestif, le cadmium peut cependant avoir aussi des effets plus spécifiques pour les reins, les os et les poumons [18].

**IV.5.4 – Toxicité du chrome : (Cr )**

**a – Origine :**

Le chrome (Cr )est un métal gris argenté, dur est ductile, il est présent sous multiples formes dans notre environnement, spécialement dans l'industrie. Nous citons ci dessous quelques sources et expositions aux sels de chromes [ 12 ].

- Ciments et industrie du ciment.

- Fabrication des explosifs.
- Fabrication des briques réfractaires.
- Fabrication et traitement de surfaces des métaux et des alliages (aluminium argent, cadmium, cuivre, fer, zinc ).
- chromage électrique de l'acier et galvanisation du zinc et du fer blanc.
- Fabrication de batteries d'automobile .
- Fabrication et manipulation de bandes magnétiques.
- Installation de refroidissement et de circuit fermés.

#### **b – Effets sur la santé :**

Le métal lui même n'est pas toxique, mais les sels de chrome trivalents et surtout l'acide chromique et ses sels sont des poisons. Les cations  $Cr^{+3}$  se fixent sur l'hémoglobine et les protéines du plasma. L'intoxication aiguë par le chrome se traduit par une tubulonéphrite par fois compliquée d'une hépatite toxique avec ictère.

L'intoxication chronique à caractère professionnel développe des lésions cutanées telles que la perforation de la cloison nasale des dermatoses et des muqueuses avec des atteintes de l'appareil respiratoire ( bronchites, asthme, cancer broncho-pulmonaire ) [ 18,20 ].

#### **I.5.5 – Toxicité de l'arsenic : (As )**

##### **a - Origine :**

Même si l'arsenic n'est pas un métal, sa toxicité le classe parmi les éléments traces,[21].Il est d'origine principalement naturelle et c'est la solubilisation des sels minéraux qui est la cause de la présence de cet élément, [ 18 ].

Dans les eaux peu abondant à l'état natif , l'arsenic se trouve disséminé sur toute la surface terrestre sous forme de minerais dont les principaux sont [23] :

- l'orpiment  $As_2S_3$
- Le réalgar  $AsS_4$
- La claudite  $As_4O_6$
- L'arsenopyrite ou mispickel  $FeAsS$
- Les arsenures métalliques de fer, de nickel et de cobalt .

Du fait, de la grande toxicité de ces composés, l'arsenic a des applications relativement limitées. Il entre dans la composition de certains alliages comme ceux du plomb et du cuivre [ 18 ].

#### **b – Effet sur la santé :**

Dans les eaux l'arsenic se trouve sous deux formes prédominantes +3 (arsénite ) et +4 ( arséniate ) [ 12,18 ]. Les effets aigus de l'ingestion d'arsenic inorganique sont typiquement gastro-intestinaux associant nausée, vomissement, douleurs abdominales et diarrhées qui forment parfois l'aspect « eau de riz » décrite sous le nom de choléra arsenicale.

Ces symptômes surviennent dans les dix minutes à quelques heures qui suivent l'ingestion. Ils s'accompagnent souvent d'une instabilité hémodynamique se traduisant par une hypotension artérielle orthostatique. A noter que chez les animaux l'arsenic trivalent est souvent plus toxique que l'arsenic pentavalent [ 23 ].

#### **I.6 – LES PROCÉDES DE TRAITEMENT DES EAUX :**

Les procédés de traitement des eaux sont tellement nombreux et variés qu'on a pas voulu détailler mais voici quelques techniques qui résument l'essentiel [ 24,25,26 ] :

- La co-précipitation.
- Les techniques membranaires.
- Les échanges d'ions.
- L'élimination par les sels de fer ou d'aluminium ( coagulation – floculation )
- L'adsorption ( alumine, sable de manganèse, oxyde de fer .....).

#### **I.7 – LES FIXATEURS EVENTUELS DE METAUX :**

Il existe de nombreuses méthodes physico-chimiques éprouvées pour traiter les eaux polluées comme la précipitation, les échanges ioniques ou le traitement électrochimique.

Cependant, si les concentrations métalliques dans les eaux polluées sont inférieures à  $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  ces procédés ne sont plus économiquement rentables. Les matériaux accumulateurs ( organiques ou inorganiques ) sont alors une alternative potentielle pour la fixation des métaux dans les eaux polluées.

Sous l'action de processus réactionnels d'adsorption / désorption, de précipitation et de dissolution, les particules solides finement divisées deviennent de véritables pièges pour les métaux en solution. En effet, de nombreux solides naturels ( ex . oxydes et silicates ) ou synthétiques ( résines ) possèdent des groupes hydroxyles, carbonates ou sulfonates pouvant fixer les polluants et sont utilisés comme sorbants dans des procédés industriels.

Pour les minéraux argileux, si l'interaction avec les éléments alcalins et alcalino-terreux dépend directement d'un processus d'échange ionique, l'adsorption des éléments métalliques est dominée par la formation de complexes monocoordinés avec des groupements hydroxyles de surface [ 15,16 ].

**CHAPITRE - II -**

**GENERALITES SUR LES ARGILES**



## **II.1 - INTRODUCTION :**

L'argile est une des matières premières utilisées depuis la haute antiquité, mais ce mot est plus récent. Il vient du grec « Argilo » dérivé de « Argo » ou du latin « Argilla » qui veut dire blanc [27]. Le terme argile désigne par convention les particules les plus fines du sol dont le diamètre est inférieur à deux micromètres ( $\mu\text{m}$ ), et qui s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins [28].

Les argiles possèdent des propriétés importantes telles que la capacité d'échange et d'adsorption, la colloïdalité, l'imperméabilité.....etc. ce qui a donné une importance économique à leurs utilisations, soit à l'état naturel ou après avoir subi un traitement [29].

Le domaine d'utilisation des argiles est très vaste, et les exemples de leurs applications dans les activités humaines sont très nombreux, parmi lesquels on peut citer, l'utilisation dans les forages pétroliers, la fonderie, le traitement des eaux, la décoloration et la catalyse chimique [30].

## **II.2 - DEFINITION DES ARGILES :**

Les argiles sont des mélanges de minéraux dominés par un type dit minéraux argileux, auxquels elles doivent leurs propriétés [31].

## **II.3 - LES MINÉRAUX ARGILEUX :**

### **II.3.1 - DEFINITION :**

Les minéraux argileux sont des paillettes silicatées (des phyllosilicates) c'est pour cette raison que les argiles sont définies en tant que famille minérale appartenant aux phyllosilicates et par conséquent, les minéraux argileux sont nommés "phyllosilicates" [32].

### **II.3.2 - PROPRIÉTÉS ET RÔLES DES MINÉRAUX ARGILEUX :**

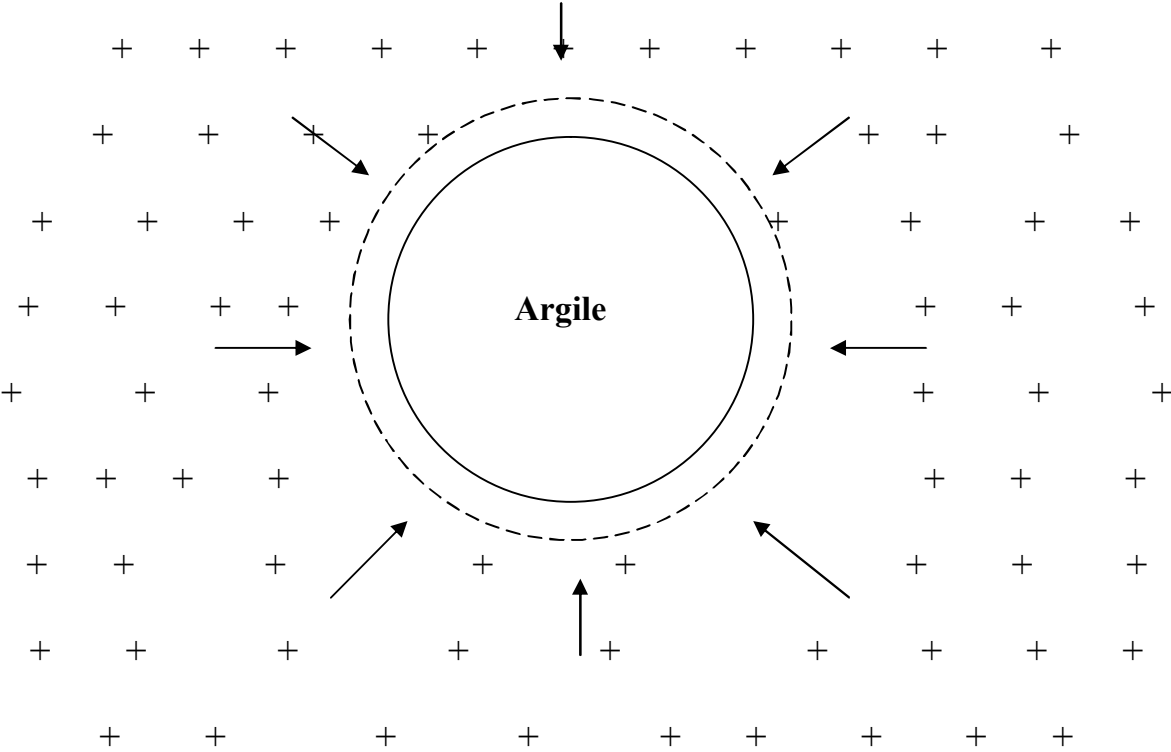
Les propriétés bien particulières des minéraux argileux sont dues essentiellement à la petite taille, la structure en feuillets et la charge négative des particules. Elles forment avec l'eau des solutions colloïdales qui flocculent lorsque les charges de surface sont neutralisées par des ions.

Le phénomène de (flocculation) est réversible, et les particules retrouvent l'état

dispersé lorsque les ions sont éliminés par rinçage. Les argiles sont dotées d'une bonne capacité de fixer et de libérer (adsorption / désorption) les cations, donc elles peuvent être utilisées avec profit dans l'épuration des eaux contenant des cations toxiques.

Cette capacité qui demeure une caractéristique importante des argiles est appelée capacité d'échange cationique (C.E.C).

La capacité d'échange cationique est exprimée en m-Eq / 100g du sol.



**Figure 1 :**Représentation schématique d'une particule argileuse [33] .

## II.4 - STRUCTURE :

Les minéraux argileux sont constitués de Silicium, d'Aluminium (Magnésium) d'oxygène et d'ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ), organisés en couches, de deux types selon que les oxygènes ou les hydroxyles sont associés en tétraèdres ou en octaèdres [34,35].

### II.4.1 - COUCHE TETRAEDRIQUE :

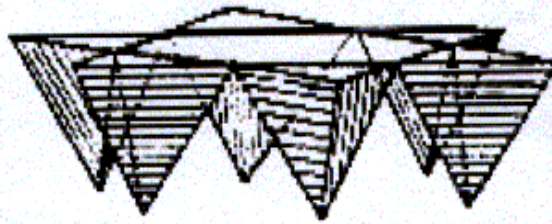
Cette couche est constituée de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  qui sont orientés de telle sorte qu'un de leurs sommets soit dirigé vers le plan médian du feuillet. Chaque atome de Silicium est coordonné à quatre atomes d'oxygène.

Les atomes d'oxygène occupent les sommets du tétraèdre, mais le centre est occupé par un atome de Silicium.

La projection des atomes sur le plan fait apparaître des cavités hexagonales formées par des atomes d'oxygène, voir figure 2.



(a)



(b)



(c)

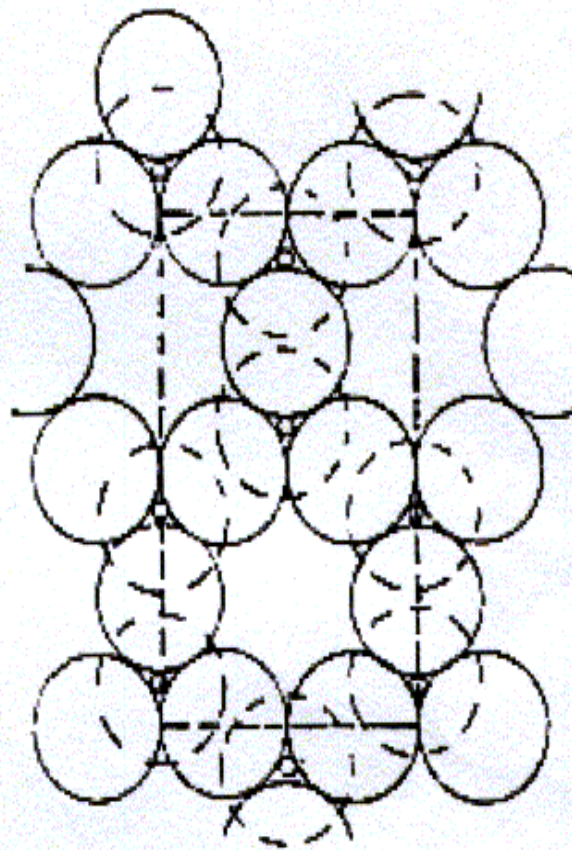
Légende



OXYGENE



SILICIUM



(d)

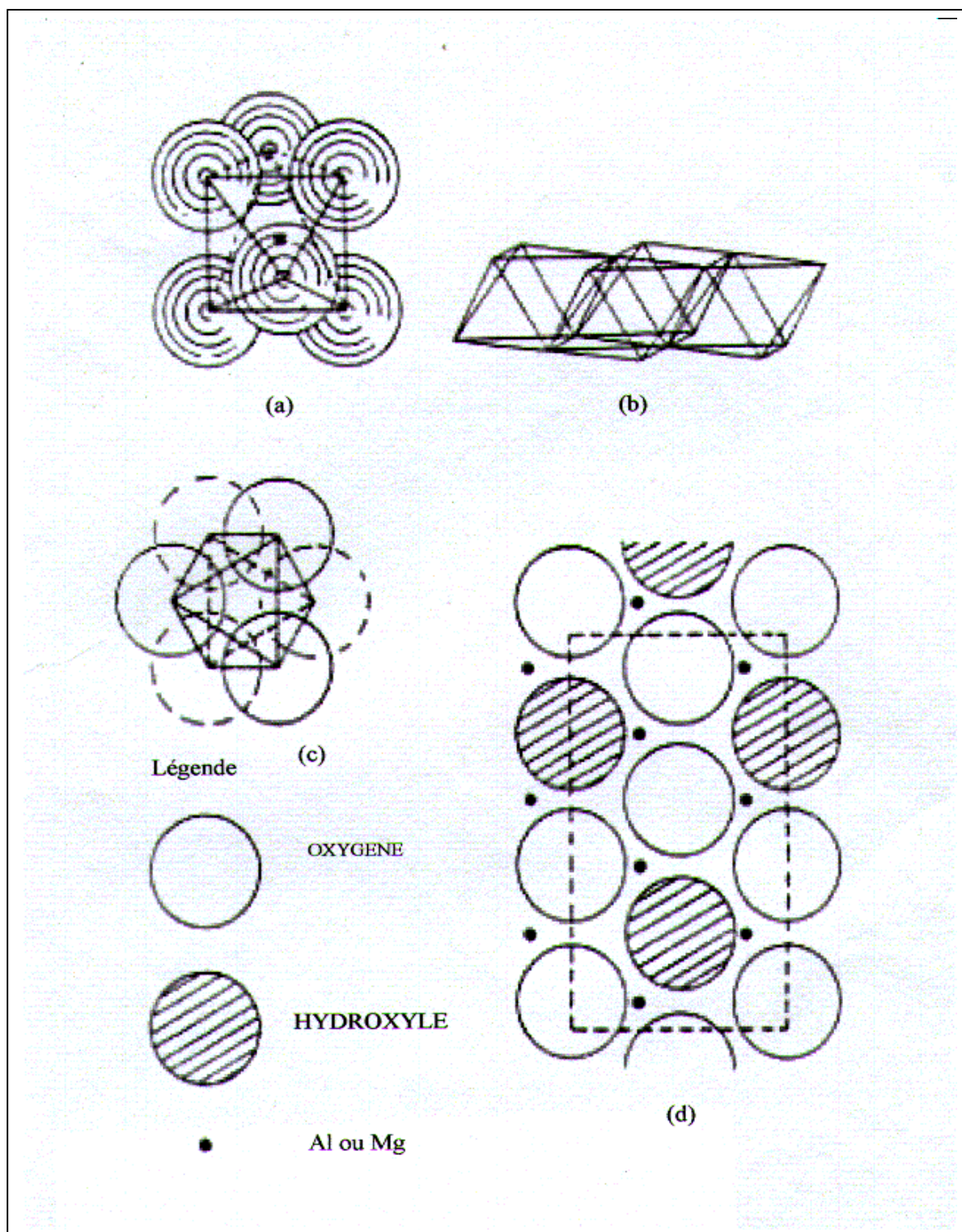
## **Figure 2 : Représentation de la couche tétraédrique [36]**

### II.4.2 - COUCHE OCTAEDRIQUE :

Dans cette couche chaque atome d'Aluminium ou de Magnésium est coordonné à six atomes d'oxygène.

Dans chaque octaèdre deux des atomes d'oxygène appartiennent à un groupement hydroxyle. Les atomes d'Aluminium ou de Magnésium se trouvant dans le plan intermédiaire entre deux plans parallèles formés par les atomes d'oxygène et le groupement hydroxyle.

On appelle couches di-octaédriques, les couches dont les octaèdres sont dominés par l'Aluminium ( +3 ), et on appelle celles formées d'octaèdres dominés par le magnésium (+2), couches tri-octaédriques, Voir figure 3.



**Figure 3 :Représentation de la couche octaédrique [36]**

## II.5 - CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES :

Les argiles sont des silicates dont l'unité de base est un feuillet de structure bien définie, les atomes y sont ordonnés selon un réseau bidimensionnel dont l'épaisseur et de l'ordre du nanomètre.

Dans la troisième dimension, nous observons un empilement de feuillets ; bien que l'arrangement des différents atomes soit bien déterminé au sein d'un même feuillet, la position relative de deux feuillets est variable et dépend grandement des conditions extérieures (taux d'humidité ), ceci est dû au fait qu'aucune liaison chimique de valence n'est formée entre deux feuillets.

La cohésion de l'ensemble de l'édifice est due aux forces de VANDER WALLS et aux interactions électrostatiques, [37].

Les feuillets forment une texture lamellaire ou les cristallites ont tendance à présenter la normale au plan du feuillet suivant une direction commune, cette normale est égale à [ 001], [38] .

### II – 6 - CLASSIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX :

#### II – 6.1 - CRITERES DE CLASSIFICATION :

Les minéraux argileux peuvent être classés selon trois critères [39] sont :

##### **a - Nombre de feuillets :**

On distingue trois types d'accolement .

- Une couche d'octaèdres (O ) et une couche de tétraèdres ( T ) : une phyllite ( 1 / 1 ) ou ( T. O ).

- Une couche d'octaèdres (O) insérée entre deux couches de tétraèdres (T) phyllite : ( 2 / 1 ) ou ( T.O.T ) .

- Un feuillet de type (2/1) avec une couche d'octaèdres supplémentaire isolée dans l'espace inter-folliculaire: phyllite ; ( 2 / 1 / 1 ) ou (T.O.T. O).

**b - Substitutions atomiques :** Il a été possible de diviser les trois catégories précédentes selon le taux de substitution des atomes et leurs lieux ( Si par Al ou Al par Mg, Fe ), et la nature des cations compensateurs.

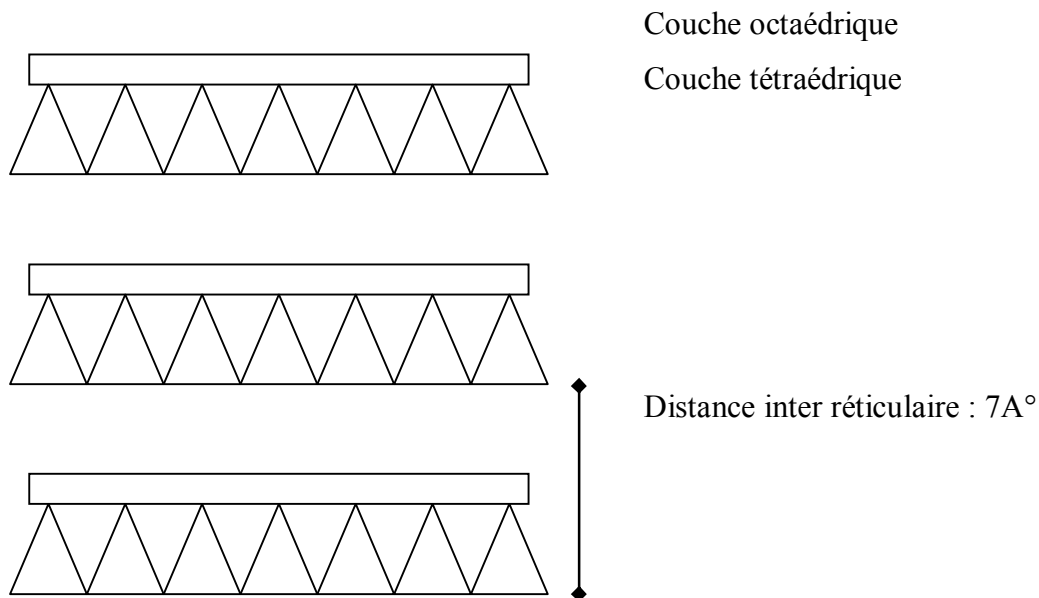
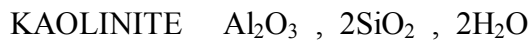
##### **c - Espacement des feuillets :**

Selon les minéraux et les constituants qui se logent dans les espaces interfoliaires ces derniers présentent des largeurs différentes.

## II.6.2-LES GRANDES CATEGORIES DE MINERAUX ARGILEUX [32,40]:

### a - KAOLINITE :

C'est une phyllite (1 / 1), sans substitution, le feuillet est neutre, la distance de la surface d'un feuillet à celle du feuillet suivant est de 0,7 nm; ( $7\text{\AA}$ ), Voir figure 4.



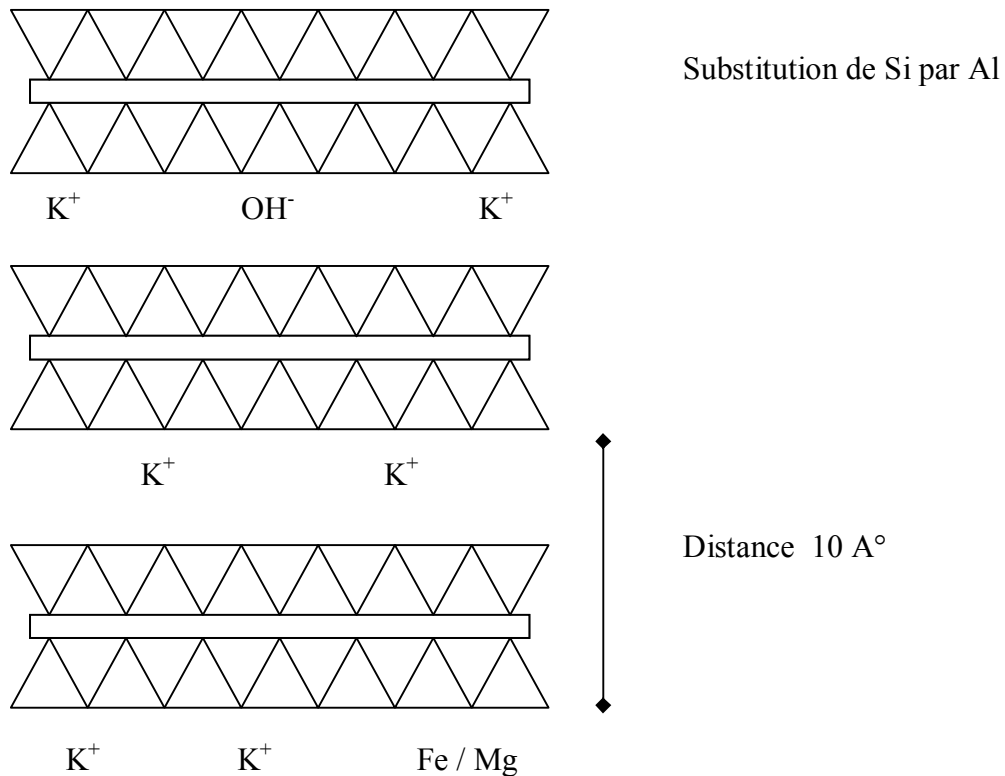
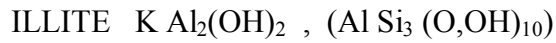
**Figure 4 :** structure d'une kaolinite[32]

### b - ILLITES :

Sont des phyllites (2 / 1) avec une substitution foliaire compensée électriquement par des ions ( $\text{K}^+$ ) en position inter foliaire, l'équidistance moléculaire est de 1 nm.

Il est à noter que la glauconite est le pôle ferrique de l'illite, Voir figure-5.





**Figure 5 :**Structure d'une illite [32]

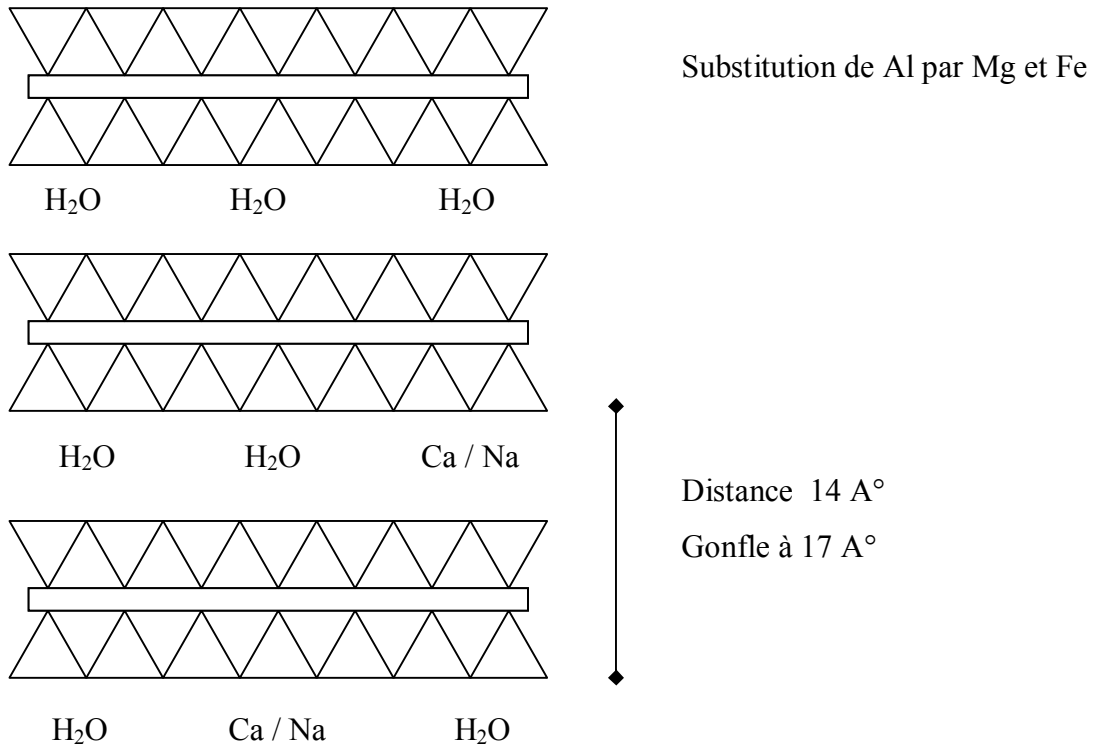
**C- SMECTITES :** ( anciennement montmorillonites ).

Le modèle est le même que celui des illites, mais avec une moindre organisation dans l'empilement des feuillets.

Chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent . Ce désordre et aussi la faible charge des feuillets facilitent leur écartement d'ou une équidistance réticulaire variant de 1 à 1,8 nm. Il existe une grande variété des minéraux de cette famille, Voir figure -6.

SMECTITES  $2Al_2O_3$  ,  $8 SiO_2$  ,  $2 H_2O$  ,  $n H_2O$

( Monimorillonite ) ( Mg , Ca ) O ,  $Al_2O_3$  ,  $5 SiO_2$  ,  $n H_2O$



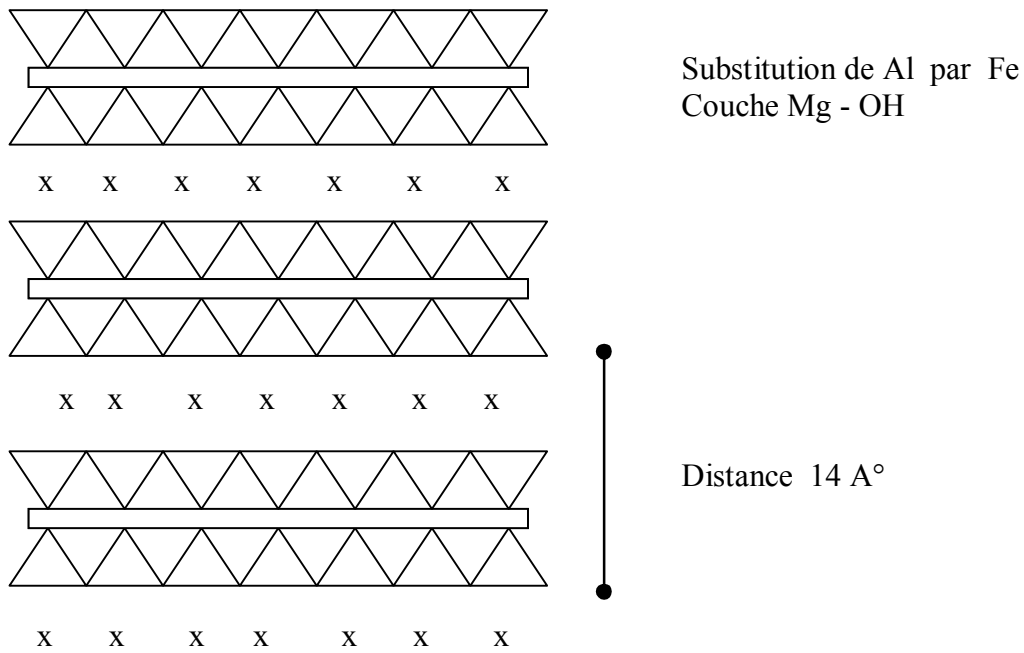
**Figure 6 :** structure des smectites [32]

#### d - CHLORITES :

La structure des chlorites est aussi semblable à celle des illites et des smectites mais l'espace inter-foliaire est occupé par une couche d'hydroxyles de natures variées.

Cette couche octaédrique supplémentaire est stable avec une équidistance réticulaire fixe et égale à 1,4 nm, Voir figure -7.

CHLORITE  $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Fe})(\text{OH})_8(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}$



**Figure 7:** structure des chlorites [32]

**CHAPITRE -III**

**GENERALITES SUR LES  
PHENOMENES DE SURFACES**

### III.1- PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES ARGILES :

#### III.1.1- GENERALITES :

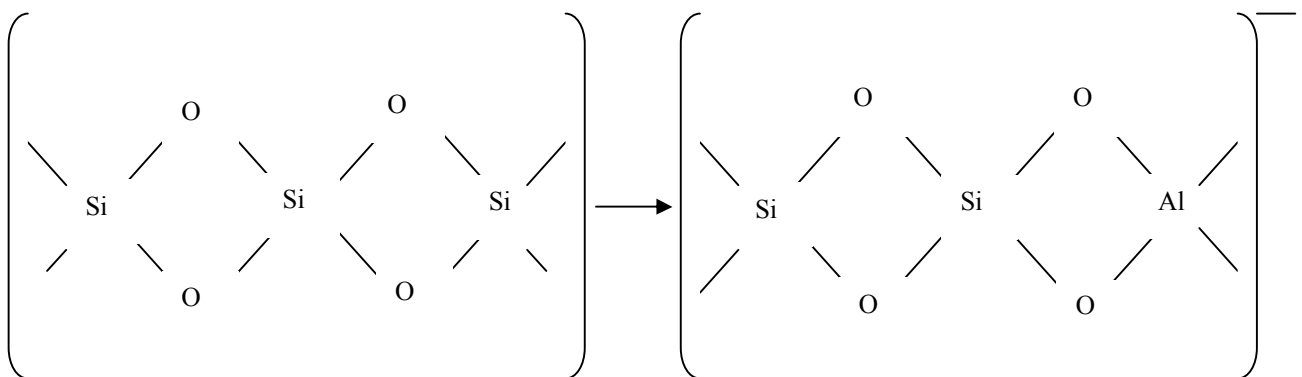
L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux chercheurs se justifie par l'importance de la surface qu'elles développent et surtout par la présence de charges électriques sur cette surface[40].

#### III.1.2- ORIGINE DES CHARGES :

La réactivité de la surface des minéraux est liée à la présence de charges électriques et d'une surface spécifique élevée. L'origine de ces charges est attribuée aux trois mécanismes suivants.

##### a - Substitutions isomorphiques :

Ce sont des substitutions qui se passent au sein de la structure des minéraux où les Silicium  $\text{Si}^{+4}$  de la couche tétraédrique cèdent leur place généralement à des Aluminium  $\text{Al}^{+3}$  et les Aluminium  $\text{Al}^{+3}$  de la couche octaédrique à des cations  $\text{Mg}^{+2}$  ou  $\text{Fe}^{+2}$  ce phénomène peut être illustré par le schéma suivant [41].



**Figure 8:**Phénomène de substitutions isomorphiques

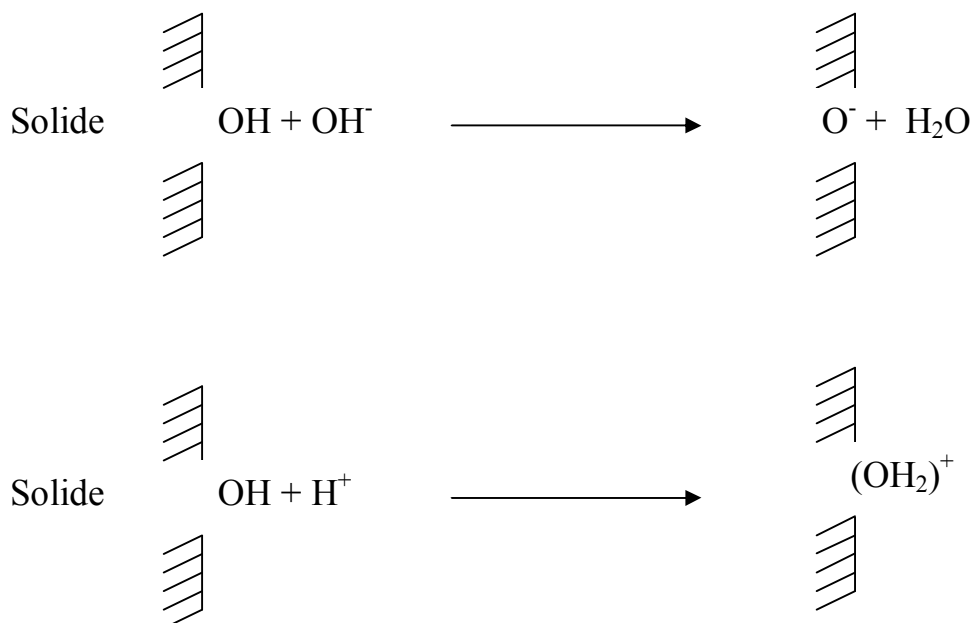
On assiste ainsi à un remplacement de certains cations du réseau par des cations de valence inférieure, ce qui engendre des charges négatives qui se magnéfèstent à la surface de la particule. Il est à noter que ces substitutions sont beaucoup plus fréquentes chez les argiles à trois couches que chez celles à deux couches et que les charges issues d'elles sont fixes et indépendentes du pH [42,43] .

**b – Cassure de liens en bordure des minéraux :**

Ce sont des charges qui apparaissent après la rupture des liaisons au niveau des fractures et aux bords des feuillets, ces charges sont dites variables car la quantité de charge dépendra du pH de la solution du sol, [42] .

**c- Dissociation de groupes fonctionnels de type hydroxyles :**

Les groupements hydroxyles ( OH ) de la surface peuvent être le siège de réaction amphotères; voir figure -2. L'importance des charges issues de telles réactions est donc fonction du pH du milieu.



**Figure 9 :**Dissociation de groupements hydroxyles

**III.1.3 – NOTION DE LA DOUBLE COUCHE DIFFUSE :**

Les charges électriques fixes et variables d'une particule argileuse plongée dans une solution d'électrolyte, engendrent des propriétés électrostatiques à l'interface.

Ces charges sont compensées par un nuage d'ions en solution qui se développe à proximité de la surface chargée ; on appelle ce nuage, la double couche diffuse ( D.D.L).

La double couche aura bien évidemment une influence sur la mobilité des polluants ioniques. Ces ions sont retenus par des forces électrostatiques relativement faibles[43] .

### **III.1.3.1 – Structure de la double couche :**

De nombreux chercheurs ont tenté une approche théorique pour l'étude de la double couche électrique. Trois théories principales ont été émises sur la répartition des ions autour de la particule chargée[32].

#### **a – Théorie d'HELMOLTZ :**

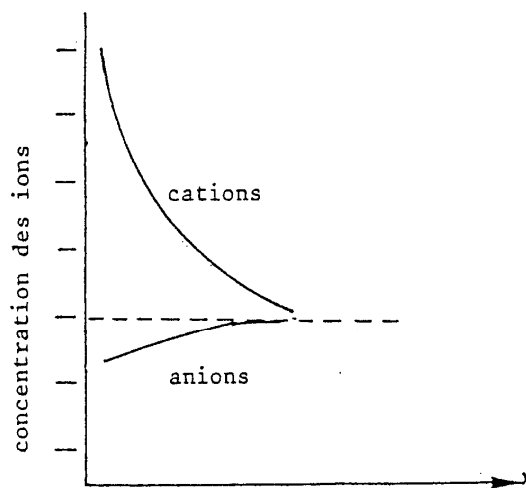
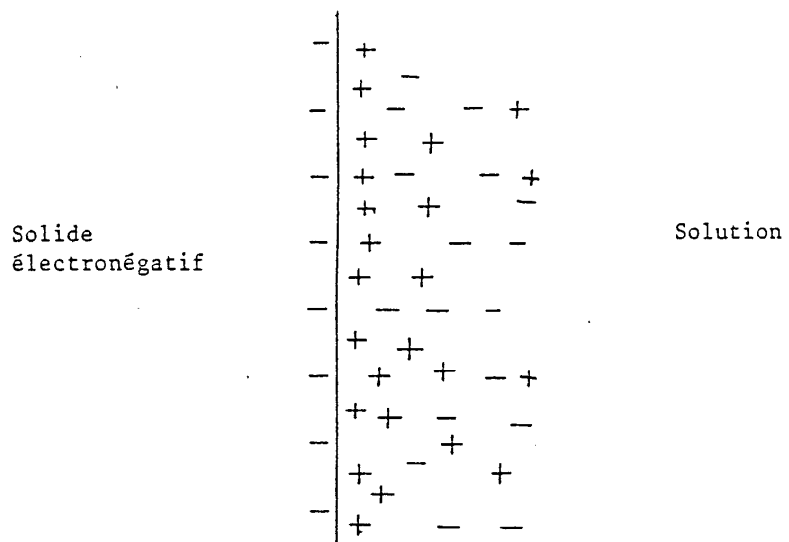
C'est la plus ancienne (depuis 1879 ), elle assimile l'ensemble à un condensateur, les cations de la couche externe sont concentrés au voisinage des charges de la particule. on passe sans transition à la solution inter-micellaire de composition constante.

#### **b - La théorie de GOUY :**

Fait état d'une répartition exponentielle des cations échangeables autour des particules chargées. La concentration en cations très forte à proximité de la surface diminue très rapidement, rejoint asymptotiquement la concentration de la solution inter-micellaire [32].

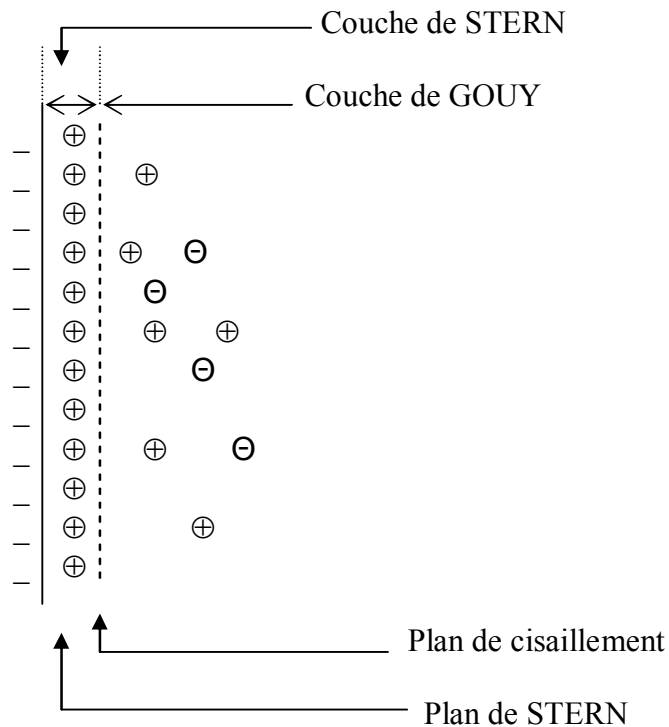
#### **c - La théorie de STERN :**

Cette théorie associe les deux représentations précédentes , le nuage comporte une partie interne condensée, et une partie externe diffuse[ 32 ], les figures 3 et 4 montrent les différentes couches.



**Figure 10 : Représentation Schématique de la double couche diffuse[40]**





**Figure 11** : Schéma de la couche de STERN et de la couche de GOUY

L'épaisseur du nuage d'ions entourant une particule d'argile est fonction de la concentration de l'électrolyte de la solution.

Quand cette concentration augmente l'épaisseur diminue. Si cette argile est en suspension dans l'eau, les cations échangeables vont s'éloigner de la surface; on aura une double couche diffuse, par contre dans une argile contenant assez peu d'eau, c'est à dire pas plus qu'il n'en faut pour rendre cette argile plastique, il est possible que les cations adsorbés sont situés très près de la surface parallèlement à celle-ci, certains cations devant même être directement en contact avec cette dernière, la double couche est alors condensée. S'il s'agit d'une argile gonflante, les cations adsorbés se trouveraient à mi-chemin des deux feuillets[ 32].

Du point de vue d'un ion en solution, la charge nette d'une particule solide correspond à la somme des charges fixes, variables et celles dues aux complexes que forment les molécules adsorbées et qu'on représente par ( $\sigma_d$ ). Le gradient de charge électrique, le gradient potentiel électrique ( $\psi$ ), et le gradient de la concentration des anions et cations dans la double couche diffuse se calculent à partir de la théorie de GOUY-CHAPMAN[45].

l'équation de BOLTZMAN décrit la distribution de particules chargées dans un champ électrique :

$$n_{x1} = n_{x2} \exp \left[ -\frac{ux1 - ux2}{kt} \right] \quad (01)$$

avec :

$n_{x1}$ ,  $n_{x2}$  , sont le nombre d'ions par unité de volume (ions / m<sup>3</sup>) à une distance  $x_1$  et  $x_2$  respectivement de la surface de la particule.

$U_{x1} - U_{x2}$  est la différence d'énergie potentielle entre  $x_1$  et  $x_2$  en joule .

$K$  : la constante de BOLTZMAN, elle est égale à  $13,8 \cdot 10^{-24}$  J /k .

$T$  : la température absolue en K°.

L'énergie potentielle est liée au potentiel électrique ( $\psi$ ) par la relation :

$$U = Z q_e \Psi \quad (02)$$

Avec :

$Z$  = la valence de l'ion .

$q_e$  = la charge de l'électron égale à  $1,6 \cdot 10^{-19}$  c

$\psi$  = potentiel électrique mesuré en Volt .

Après incorporation de l'équation (02) , l'équation (01) devient donc :

$$\frac{n_x}{n_\infty} = \exp \left[ -\frac{2q_e \psi_x}{KT} \right] \quad (03)$$

Cette équation décrit la distribution des ions en fonction du potentiel (volt) , dans le cas de la double couche, ce potentiel n'est pas constant mais décroît en fonction de la distance par rapport à la surface de la particule, le changement électrique en fonction de la distance est décrit par la l'équation de POISSON :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{-\rho}{\zeta} \quad (04)$$

Avec  $\rho$  la densité de charge, et  $\zeta$  la permittivité de la solution exprimée en ( $c^2 J^{-1} m^{-1}$ ) . Dans le cas de la double couche, la densité de charge est fonction de la distance , elle est égale à la somme des charges des cations et anions, pour une solution contenant un seul type de cation et un seul type d'anion :

$$\rho = \sum_i Z_i q_e n_i = q_e (Z_+ Z_+ + Z_- Z_-) \quad (05)$$

Avec  $Z_+$  et  $Z_-$  la valence des cations et des anions, respectivement, en remplaçant les valeurs de  $n$  dans l'équation ( 05 ) par l'équation ( 03 ), on obtient :

$$\rho = q_e n_\infty \left[ Z_+ \exp\left(\frac{-Z_+ q_e \psi}{KT}\right) + Z_- \exp\left(\frac{-Z_- q_e \psi}{KT}\right) \right] \quad (06)$$

Cette relation peut être introduite dans l'équation ( 04 ) pour donner :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{-q_e n_\infty}{\zeta} * \left[ Z_+ \exp\left(\frac{-Z_+ q_e \psi}{KT}\right) + Z_- \exp\left(\frac{-Z_- q_e \psi}{KT}\right) \right] \quad (07)$$

L'intégration de ( 07 ) soumise aux conditions aux limites appropriées permet de d'écrire  $\Psi(x)$ , Une intégration de ( 07 ) peut être obtenue si on considère les potentiels sont, et plus précisément, si  $Z q_e \psi \ll KT$ . Dans ce cas

$$\exp\left[\pm \frac{Z q_e \psi}{KT}\right] \approx 1 \pm \frac{Z q_e \psi}{KT} \quad (08)$$

et l'équation ( 07 ) devient pour  $|Z_+| = |Z_-|$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{2Z^2 q_e n_\infty}{\zeta KT} \psi \quad (09)$$

$$\text{où } |Z_+| = |Z_-| = Z$$

Définissons :

$$K^2 = \frac{2Z^2 q_e^2 n_\infty}{\zeta KT} \quad (10)$$

Ceci simplifie l'équation ( 09 ) qui sera :

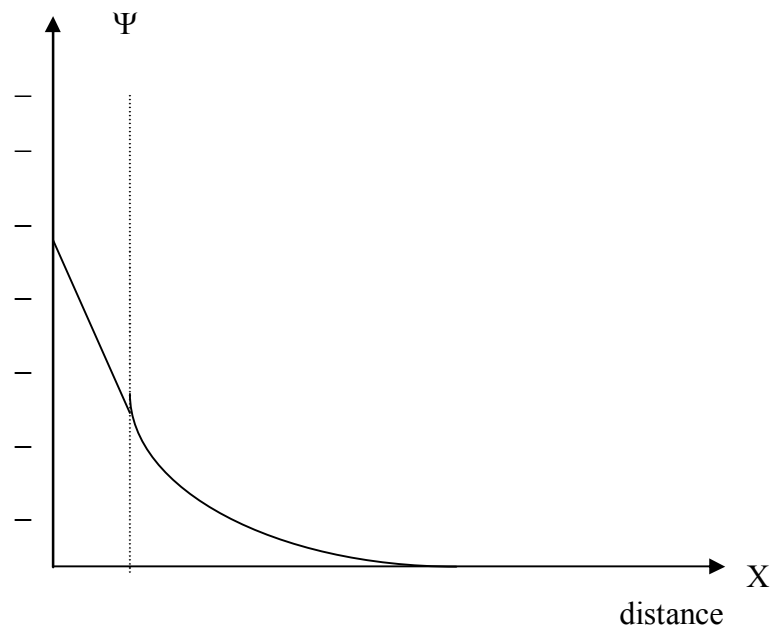
$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = K^2 \psi \quad (11)$$

$$\Psi = A \exp(-Kx) + B \exp(+Kx) \quad (12)$$

On considère que  $\Psi_\infty = 0$  à une distance infinie de la surface réactive. Il s'en suit que  $B=0$ , pour  $x \rightarrow 0$ ,  $A = \Psi_0$  ( le potentiel à la surface du feuillet ).

Dés lors l'équation ( 12 ),devient :  $\Psi = \Psi_0 \exp ( - Kx )$

Le potentiel électrique diminue donc de façon exponentielle si on s'éloigne de la surface du feuillet. L'introduction de cette expression dans l'équation ( 03 ) permet de calculer les profils de densité des cations où anions en fonction de la distance par rapport à l'interface solide – liquide, voir figure -12.



**Figure 12** :Variation du potentiel électrique dans la double couche électrique[40]

### III.1.4 – LA CAPACITE D'ECHANGE CATIONIQUE :

**L'ensemble des ions présents dans la double couche diffuse ou ayant formé des complexes avec la surface sont généralement considérés comme étant facilement échangeables. Dans le cas des argiles phyllo-silicates pour lesquelles les charges fixes sont essentiellement négatives, ces ions sont principalement des cations. la somme des cations facilement échangeables est exprimée par la capacité d'échange cationique ou C.E.C[46,47] .**

La capacité d'échange cationique peut être quantifiée et mesurée au laboratoire selon La méthode suivante[46] :

1 – Remplacement par lavage de tous les cations échangeables par un cation de référence (  $\text{NH}_4^+$  ,  $\text{Ba}^{+2}$  ) dans des conditions standardisées de PH et de rapport (Eau/Sol) .

2 – Détermination directe des cations ainsi extraits, ou détermination de la quantité de  $\text{NH}_4^+$  ou de  $\text{Ba}^{+2}$  adsorbée après remplacement de l'ammonium ( $\text{Ba}^{+2}$  ) au cours d'un second Lavage avec un autre cation de référence (  $\text{K}^+$  ).

3 – La quantité de cations échangeables extraits est rapportée au poids du sol et exprimée conventionnellement en mEq / 100g de sol ou en Cmole de charge positive par un Kg de sol .

L'équation suivante permet d'estimer indirectement la C.E.C à partir de la teneur en Carbone du sol et le pourcentage d'argile [47].

$$\text{CEC (mEq/100g)} = 0,7*\% \text{argile} + 3,5*\% \text{C} \quad ( 13 )$$

## III.2 - L'ADSORPTION A L'INTERFACE SOLIDE - LIQUIDE :

### III.2.1 –INTRODUCTION :

**Plusieurs phénomènes physiques et chimiques apparaissent quand on parle de surface d'une substance, le phénomène dans lequel un corps vient se fixer à la surface d'une autre substance donnant naissance à des liaisons entre les particules et la surface dans des conditions favorables est appelé adsorption[48].**

### III.2.2 – DIFFERENTS TYPES

#### D'INTERFACES :

Dans les phénomènes d'adsorption, le rôle principal est joué par l'interface, définie comme étant la surface qui sépare différentes phases.

L'existence de la matière en trois phases possibles permet d'imaginer les cinq types d'interfaces suivants :

Gaz \_\_\_\_\_ Solide

Gaz \_\_\_\_\_ Liquide

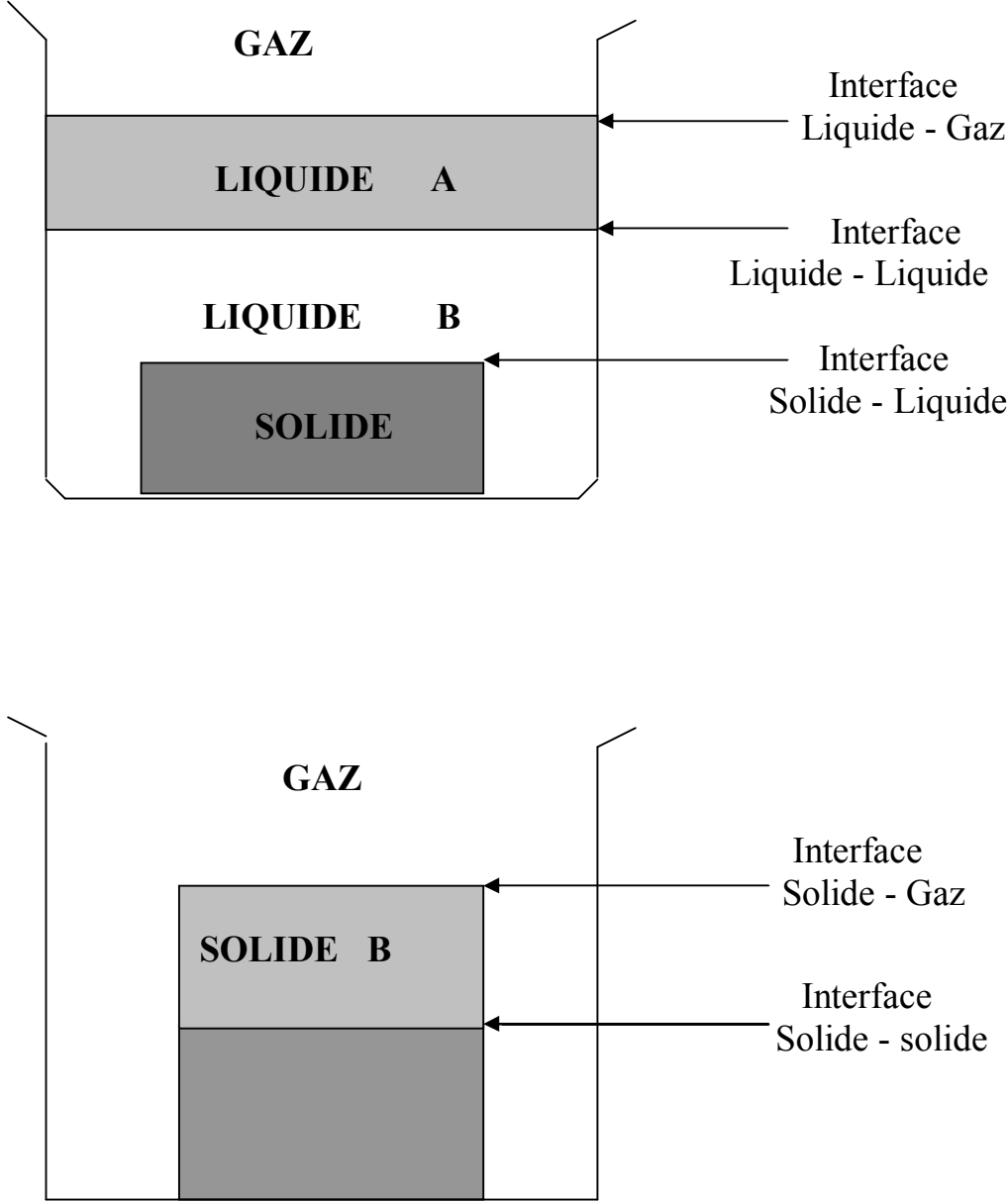
Liquide \_\_\_\_\_ Solide

Liquide \_\_\_\_\_ Liquide

Solide \_\_\_\_\_ solide

L'interface gaz \_ gaz, comme sixième possibilité n'est pas évoquée car on ne parle pas habituellement de la surface d'un gaz. Ces interfaces sont représentées par la figure -13.

Il faut remarquer que l'interface est une entité macroscopique [ 47 ]. Les interfaces sont considérées non pas comme volumes, mais comme surfaces géométriques séparant les différentes phases.



**Figure 13 :** Diagramme de différents types d'interfaces

### III.2.3 – L’ADSORPTION :

L’adsorption définit la propriété de certains matériaux à fixer à leurs surface des molécules organiques ou minérales extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergées. Le processus d’adsorption est toujours exothermique, et selon la quantité d’énergie mise en jeu, on distingue deux types d’adsorption[ 47 ].

#### **a – Adsorption physique ; (physi-sorption) :**

Ce type d’adsorption est lié uniquement aux forces de VANDER WALLS, elle requière des énergies peu importantes ( quelques Kcal / mole ) et elle est très rapide.

#### **b – Adsorption chimique ; ( chimi-sorption ) :**

Contrairement à la physisorption, la chimisorption met en jeu des énergies beaucoup plus importantes car ce type d’adsorption implique l’établissement de véritables liaisons chimiques avec échange d’électrons entre l’adsorbât et l’adsorbant. L’adsorption chimique est essentiellement irréversible, très spécifique et elle s’accompagne d’une forte variation d’énergie, (de l’ordre de 20 à 100 kcal / mole )[47].

### III.2.4 - LES PROCESSUS DE FIXATION :

Ils peuvent se définir comme l’accumulation de substances organiques ou inorganiques à l’interface entre la surface d’un solide et la solution environnante. C’est un phénomène qui inclut les processus à deux et trois dimensions : l’insertion, l’échange ionique, l’adsorption, la micro-précipitation et la diffusion dans un solide[50].

La fixation est un terme général, utilisé lorsque les mécanismes de surface ne sont pas connus, alors que l’adsorption est un processus particulier qui affecte les propriétés électrostatiques des particules et des colloïdes. Dans ce dernier cas, les forces qui interviennent sont :

- faibles, pour la physisorption ( forces de Van Der Waals ) ou l’échange ionique ( complexes de sphère externe ).



- fortes, pour les interactions chimiques (complexes monodentate ou bidentate de sphère interne ) incluant les mécanismes d'échange, les liaisons hydrogène, les interactions hydrophobes et les liaisons covalentes.

### **III.2.5 – CINETIQUE D'ADSORPTION :**

Au niveau des particules de l'adsorbant, le mécanisme d'adsorption peut être décomposé en plusieurs étapes [50] .

**a** – Diffusion externe qui correspond au transfert du soluté, au sein de la solution à la surface externe des particules.

**b** – Diffusion interne qui a lieu dans la phase liquide remplissant les pores.

**c** - Réaction de surface qui correspond à l'adsorption du soluté sur la surface du solide.

**d** - Migration en surface qui traduit une diffusion dans la phase adsorbée.

A noter que la capacité d'adsorption dépend de certains facteurs [50].

\_\_\_ De la concentration de la substance à adsorber.

\_\_\_ De la nature de l'adsorbant.

\_\_\_ Des dimensions de l'ion ou de la molécule.

\_\_\_ De la valence .

\_\_\_ De l'affinité substance – adsorbant qui dépend souvent du PH .

\_\_\_ Des caractéristiques hydrodynamiques.

### **III.2.6 – LES ISOTHERMES D'ADSORPTION :**

Les résultats expérimentaux sur l'adsorption peuvent être représentés de différentes façons, selon BRUNAUER, DEMING et TELLER [21]. Les isothermes sont classées en cinq groupes essentiels .

#### **◆ Isotherme de type I :**

Elle correspond au matériaux microporeux avec la formation d'une ou deux monocouches moléculaire. Ce limité est du à l'effet de l'encombrement stérique.

#### **◆ Isotherme de type II :**

On la rencontre généralement dans les solides micro poreux, elle caractérise les fortes interactions adsorbât – adsorbant. Le point d'inflexion qu'elle présente indique que la première couche est saturée, la poly-couche représentée alors par la

deuxième branche commence à se former au fur et à mesure que la pression relative augmente.

◆ **Isotherme de type III :**

Cette isotherme correspond aux matériaux micro-poreux avec une faible interaction entre l'adsorbât et l'adsorbant mais cette interaction est suffisante pour accroître la tendance des molécules à s'agréger sur la surface .

Elle indique la formation de couche polymoléculaire dès le début de l'adsorption et avant la formation d'une couche mono-moléculaire complète. ce comportement est dû au fait que les interactions adsorbât – adsorbât sont plus fortes que les interactions adsorbât – adsorbant .

◆ **Isothermes de type IV :**

Cette isotherme est analogue à l'isotherme du type II . Lorsque la couche polymoléculaire se forme, nous assistons à partir d'un certain nombre de couches formées à une condensation capillaire dans le pore du solide d'où l'apparition d'un hystérisis lors de la désorption.

◆ **Isotherme de type V :**

Celle ci est analogue à l'isotherme de type III, avec apparition d'une condensation capillaire entraînant un Hystérisis.

Trois autres isothermes ont été rapportées par JAVANOVIC[51], qui s'est basé sur les résultats proposés par PIERCE[52], YOUNG[53] et LETORT[54].

◆ **Isotherme de type VI :**

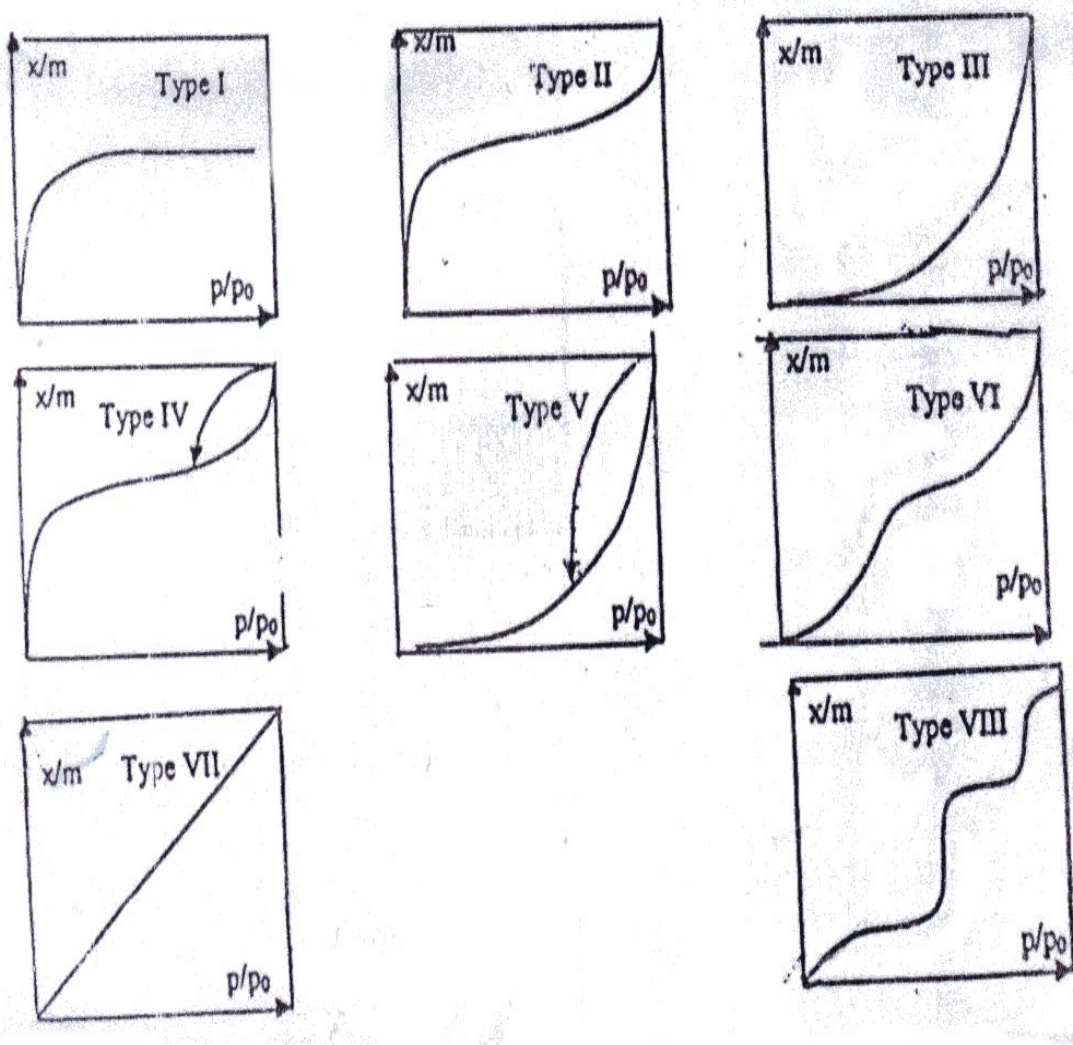
Observée lors de l'adsorption de l'eau sur du charbon, elle est caractérisée par une portion initiale convexe qui devient concave à pression moyenne, et redevient convexe quand (  $P/P_0$  ) tend vers 1, elle représente l'adsorption sur une surface très active .

◆ **Isotherme de type VII :**

Représentée sous forme linéaire apparente lorsque la quantité fixée est faible .

◆ **Isotherme de type VIII :**

Appelé aussi isotherme à marches, c'est une caractéristique des phénomènes de condensation. Les couches moléculaires sur les surfaces des solides lamellaires se succèdent les unes aux autres .



**Figure 14 :**Allure des différents types d'isothermes

### III.2.7 – LES MODELES D'ADSORPTION :

#### III.2.7.1 – Modèle de LANGMUIR :

L'Adsorption s'effectue seulement sur des sites spécifiques[54,55,56]. Ce modèle est traduit par l'équation suivante.

$$Q_e = C_{ads} / m = Q_0 * b * C_{eq} / ( 1 + b * C_{eq} ) \quad ( 14 )$$

Avec :  $Q_e$  : Quantité de l'adsorbât .

$C_{eq}$  : Concentration du soluté à l'équilibre

$C_{ads}$  : Quantité de soluté adsorbée .

$m$  : Masse d'adsorbant .

$b$  et  $Q_0$  : constantes .

Cette équation est linéarisée sous la forme :

$$C_{eq} / ( C_{ads} / m ) = 1 / ( Q_0 * b ) + C_{eq} / Q_0 \quad ( 15 )$$

En traçant :

$C_{eq} / ( C_{ads} / m ) = f ( C_{eq} )$ , on pourra déduire les valeurs de  $b$  et  $Q_0$  .

#### III.2.7.2 – Modèle de FREUNDLICH :

Ce modèle traduit généralement l'adsorption de faibles quantités de soluté sur le sorbant et elle est donnée sous l'équation suivante [ 53 ] .

$$C_{ads} / m = K * (C_{eq})^{1/n} \quad ( 16 )$$

Avec :

$C_{eq}$  : Concentration du soluté à l'équilibre .

$C_{ads}$  : Quantité du soluté adsorbée .

$K$  et  $n$  : Constantes dépendant de la température et caractérisant la substance dissoute et le sorbant .

La linéarisation de cette équation donnera :

$$\text{Log} ( C_{ads} / m ) = \text{Log} K + ( 1 / n ) \text{Log} C_{eq} \quad ( 17 )$$

En traçant :

$\text{Log} ( C_{ads} / m )$  en fonction de  $\text{Log} C_{eq}$

on pourra déterminer les valeurs des constantes  $K$  et  $n$  de FREUNDLICH

**CHAPITRE - IV**

**ETUDE EXPERIMENTALE**

## **IV.1. CARACTERISTIQUES DU MATERIAU**

**UTILISE**

#### **IV.1.1 - INTRODUCTION :**

La présente étude traite les caractéristiques locales concernant le gisement ( sa localisation et sa morphologie ) et détaille les composition chimiques et minéralogiques de l'argile choisie pour cette étude (comme adsorbant solide de quelques cations métalliques parmi ceux cités dans le chapitre -I-).

Cette caractérisation a été faite au laboratoire de l'entreprise nationale de développement et de recherche industrielle des matériaux de construction (unité recherches et études géologiques à Boumerdes (UREG).

#### **IV.1.2 - SITUATION GEOGRAPHIQUE DU GISEMENT :**

**Le gisement de Sidi-Meaoura du quel a été prélevée cette argile est situé à 2,5 Km à l'est de la localité de Rahouia (Ex : Mongolfier) et à 38 Km au nord-ouest de la ville de Tiaret dans une région qui constitue un vaste territoire faisant partie des hauts plateaux Oranais et du Tell proprement dit. Elle est limitée par les wilayates de Relizane et de Tissemsilt au Nord, Djelfa et Médéa à l'Est, Laghouat et El-Bayadh au Sud et par Mascara et Saida à l'Ouest, ses coordonnées Lambert .**

$$\text{sont : } \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{X = 350,75} \\ \mathbf{Y = 248,70} \end{array} \right.$$

#### **IV.1.3 - HYDROLOGIE DU GISEMENT :**

**Le gisement est contrôlé par des intercalations et niveaux lenticulaires des grès quartzeux accumulant les eaux de précipitation hivernales ces dernières jaillissent à travers des sources situées le long de la limite sud et sud-ouest du gisement.**

#### IV.1.4 - ETUDE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE :

##### 4.1 - ETUDE GEOCHIMIQUE :

Cette étude a porté sur la détermination des éléments fondamentaux et nocifs, les résultats obtenus sont détaillés dans le tableau 2.

<b>Eléments</b>	<b>Minimum (%)</b>	<b>Maximum (%)</b>	<b>Moyenne (%)</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>43,25</b>	<b>45,83</b>	<b>44,23</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>8,95</b>	<b>11,28</b>	<b>10,75</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>3,76</b>	<b>4,62</b>	<b>4,31</b>
<b>CaO</b>	<b>14,75</b>	<b>18,57</b>	<b>16,58</b>
<b>MgO</b>	<b>2,14</b>	<b>2,99</b>	<b>2,68</b>
<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>0,01</b>	<b>0,58</b>	<b>0,24</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>1,28</b>	<b>2,36</b>	<b>1,75</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>0,07</b>	<b>0,68</b>	<b>0,46</b>
<b>PF</b>	<b>17,03</b>	<b>18,82</b>	<b>18,08</b>

Tableau 2 :Composition chimique de l'argile utilisée

**Dans son ensemble, cette composition caractérise une marne argileuse acide.**

**Le taux de calcaire dans la roche est estimé à 29,6 % et celui de l'aluminium est inférieur à 14%.**

##### 4.2 - ANALYSE MINERALOGIQUE :



les analyses minéralogiques de cette roche ont donné les résultats détaillés dans le tableau 3.

MINÉRAUX	PARAMETRES STATISTIQUES		
	MINIMUM (%)	MAXIMUM (%)	MOYENNES (%)
Quartz	24,0	29,0	26,33
Calcite	27,0	29,0	28,00
Dolomite	04,0	10,5	06,75
Feldspath	01,5	02,0	01,66
Sederite	04,0	04,5	04,17
Kaolinite	16,0	18,0	16,92
Illite	10,0	13,5	11,76
Chlorite	02,0	07,5	04,42

Tableau 3 : Composition minéralogique de l'argile utilisée

Dans son ensemble, cette composition caractérise une marne argileuse riche en grains de quartz, ces dernières se présentent sous formes de grès quartzeux très durs.

La fraction argileuse est du type Kaolinite – Illitique avec une intime teneur en chlorite et inclusion feldspathique.

#### 4.3 - ANALYSE GRANULOMETRIQUE :

l'analyse granulométrique de la fraction fine effectuée par sédimentation avec la pipette de Robinson a mis en évidence la répartition détaillée dans le tableau 4.

PARAMETRES	PARTICULES ( % )		
	DEGRAISSANTES	ARGILEUSES	POUSSIERES
Minimum	05,01	45,43	29,92
Maximum	10,16	62,80	49,56
Moyenne	07,48	51,34	41,17

Tableau 4 :Composition granulométrique de l'argile utilisée

Ces résultats caractérisent une marne à fraction fine moyennement dispersée .

## **IV.2- PREPARATION DU MATERIAU UTILISE**

#### **IV.2.1 – DEFINITION DES ECHANTILLONS :**

L'argile utilisée provient comme nous l'avons bien indiqué dans le paragraphe précédent d'un gisement situé à proximité de RAHOUIA (TIARET), nous a été gracieusement offerte par EPRO (Entreprise de produits rouges de RAHOUIA).

Dans cette étude l'argile a été utilisée sous deux formes.

- Argile traitée non échangée.
- Argile traitée échangée avec le Sodium (Sodique).

#### **IV.2.2 – TRAITEMENTS PREALABLES :**

Les argiles naturelles sont habituellement mélangées à des minéraux non argileux tel que le quartz, les carbonates et autres. Afin de débarrasser l'argile de ces impuretés, on a effectué les opérations suivantes :

##### **2-1 – SEDIMENTATION :**

d'après la convention internationale de 1929, l'argile est constituée par l'ensemble des particules d'une formation géologique meuble dont la taille est inférieure à  $2 \mu m$ . Les espèces minérales qui présentent un comportement argileux sont caractérisées par les éléments suivants[58] :

- Les minéraux doivent exister naturellement à l'état divisé, sous forme de particules dont la plus grande dimension reste inférieure à  $2 \mu m$ .
- **Ils doivent pouvoir glisser les uns sur les autres au contact de l'eau. Ce phénomène appelé plasticité est une conséquence de la structure lamellaire de ces matériaux.**
- Ce sont des silicates. cette composition chimique est commune à toutes les argiles.
- Les espèces doivent posséder la propriétés de constituer dans l'eau des suspensions colloïdales plus ou moins stables. Ce comportement peut être relié aux propriétés inter-faciales, caractéristiques des particules argileuses au sein du système argile – eau .

Ce dernier critère a été retenu pour purifier les argiles par une simple sédimentation. La méthode utilisée est donc fondée sur la loi de STOKES qui établit une relation entre la taille des particules et leur vitesse de sédimentation  $V$ .

$$V = \frac{2}{9} \frac{g r^2 (\rho - \sigma)}{\eta}$$

$r$  : rayon de la particule supposée sphérique ( en Cm).

$\rho$  : masse volumique de la particule.

$\sigma$  : masse volumique de l'eau ( à 20 c° ,  $\sigma = 1 \text{g.Cm}^{-3}$ ).

$\eta$  : viscosité de l'eau ( à 20c° ,  $\eta = 10^{-2}$  poises).

On peut donc écrire  $V = K \cdot r^2$  ( Cm.s<sup>-1</sup> ) , ce qui conduit à la formule pratique donnant la vitesse de sédimentation en fonction du diamètre des particules :

$$d = 10^2 \cdot \sqrt{V} \quad , \quad V = 10^{-4} \cdot d^2.$$

Pour réaliser cette sédimentation, il faut d'abord disperser le matériau dans de l'eau distillée, brassée continuellement pendant deux heures, pour éviter que les agrégats ne se forment.

En pratique, cela consiste à verser doucement 20 g de minerai dans un litre d'eau distillée, en agitant en permanence.

Dans le mélange ainsi formé, l'agitation est maintenue tandis que le pH est ajusté à 8 par une solution de 0,5 M de NaOH. En effet, les ions Na<sup>+</sup> permettent d'obtenir une suspension plus stable. L'agitation de la suspension est ensuite maintenue pendant deux heures.

A l'issue de cette période, la suspension est versée dans une éprouvette à pied de un litre ou elle est laissée au repos pendant 12 heures environs.

Les 400 cm<sup>3</sup> situés dans la partie supérieure du liquide dans l'éprouvette contiennent les particules de taille inférieure à 2  $\mu$  m. Ils sont prélevés par siphonnage et on sépare de cette façon les argiles des impuretés qu'elles contiennent. cette méthode de décantation, si elle n'élimine pas la totalité de la silice en diminue pendant notablement la concentration.

Le procédé peut d'ailleurs être amélioré en augmentant la durée de la sédimentation et en ne prélevant que les 200 cm<sup>3</sup> supérieurs du liquide.

Dans tous les cas, il subsistent toujours des traces de silice et d'oxyde après sédimentation.

## **2.2- TRAITEMENT A L'EAU OXYGENEE :**

Ce traitement consiste à l'élimination des matières organiques; Nous avons procédé de la façon suivante :

L'argile, recueillie après sédimentation est séchée puis de nouveau dispersée dans de l'eau distillée pour ce faire, on opère comme précédemment en versant 20 g d'argile dans un litre d'eau. On obtient cette fois directement une suspension, Cette suspension est mélangée avec de l'eau oxygénée à 100 volumes dans les proportions suivantes[59] :

1 volume de suspension argileuse et  $\frac{1}{2}$  volume d' $H_2O_2$ . La solution ainsi obtenue est agitée pendant 3 heures puis laissée au repos pendant 24 heures. Elle est en suite chauffée à  $90^\circ C$  pendant 5 heures.

Après centrifugation , on observe un léger dépôt noir provenant de la présence de matières organiques. L'argile est prélevée puis lavée trois fois à l'eau distillée.

### **2-3 TRAITEMENT PAR HCl :**

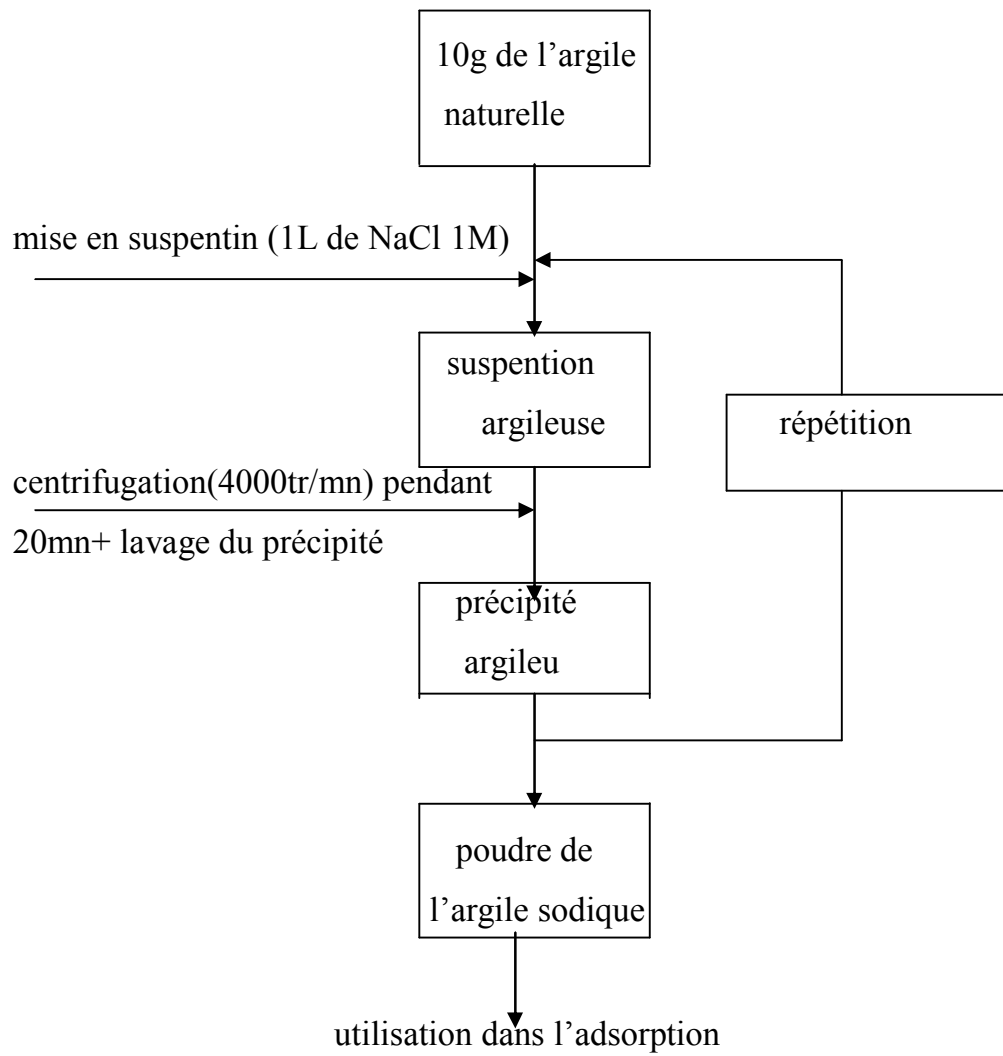
Le traitement par HCl élimine les carbonates ainsi que les oxydes de fer qui cimentent les particules[60].

La suspension après décantation et filtration est attaquée par 2 litres d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (0,1N) pendant 4 heures sous forte agitation à température ambiante. L'argile est ensuite lavée à l'eau distillée jusqu'à la disparition des chlorures qui sont testés par les nitrates d'argent [61].

### **IV.2.3 – ECHANGE AVEC LE SODIUM :**

pour effectuer l'échange on procède de la façon suivante[8] :

on prend 10 g de l'argile traitée que l'on disperse pendant 20 heures à la température ambiante dans un litre d'une solution 1 M de chlorure de sodium, en fixant le pH et la température. La solution est ensuite centrifugée puis le précipité est lavé à l'eau distillée. Ce lavage est conduit jusqu'à élimination totale, des ions chlorures ( test du nitrate d'argent). L'échange est répété 3 à 4 fois jusqu'à saturation et l'excé de sel est éliminé par lavage, selon le schéma suivant :



## IV.3- PREPARATION DES SOLUTIONS DES IONS METALLIQUES

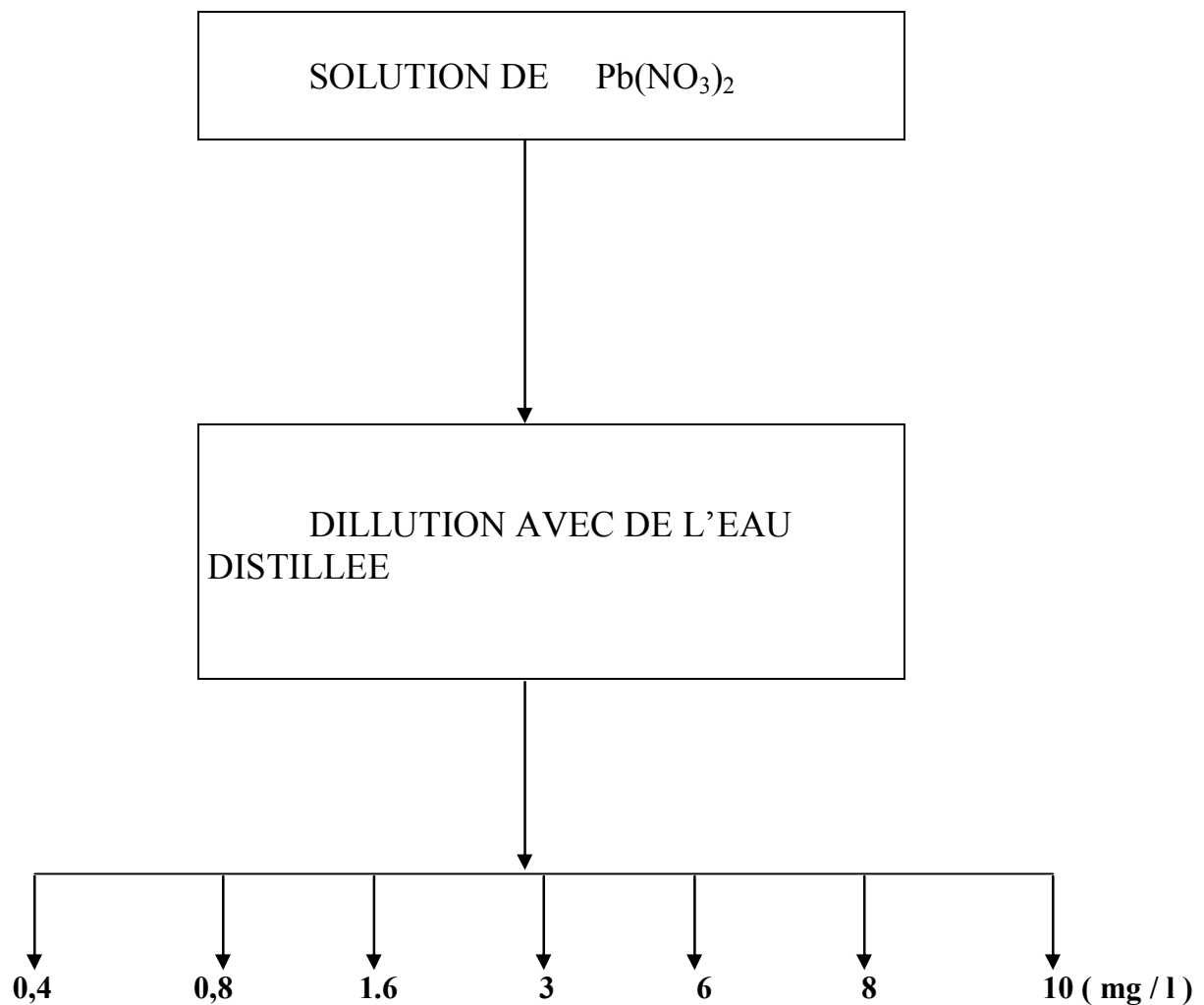


### IV.3.1-INTRODUCTION :

Notre étude expérimentale porte sur la dépollution par argile ( naturelle et échangée sodique ) d'une eau distillée contaminée par deux ions métalliques parmi ceux qu'on a cités dans le chapitre -I et qui sont le  $\text{Pb}^{+2}$  et le  $\text{Cd}^{+2}$  .

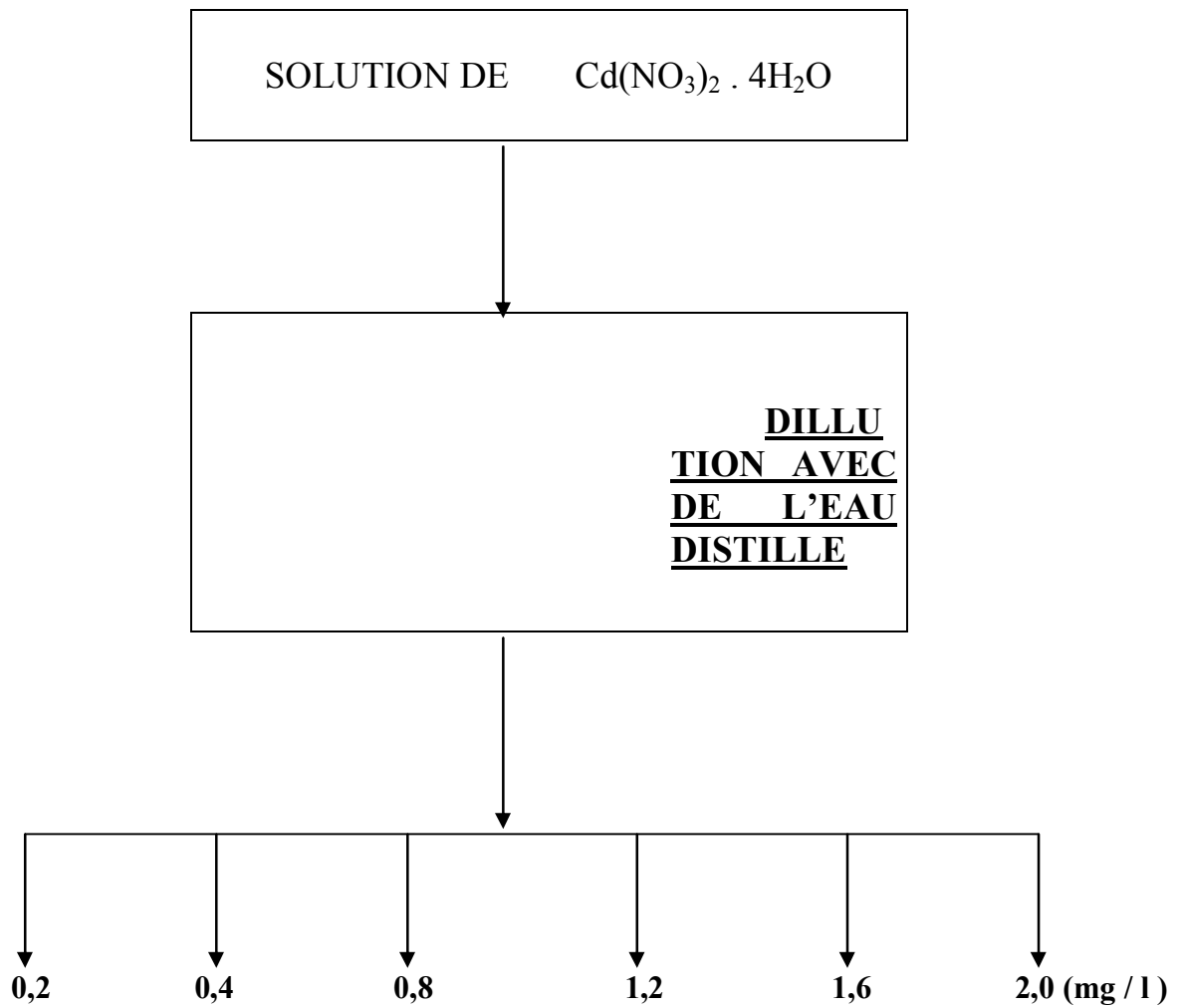
### IV.3.2- PREPARATION DES SOLUTIONS DE L'ION $\text{Pb}^{+2}$

Pour le plomb nous avons préparé des solutions allant de 0,2 à 10 mg / l à partir d'une solution mère de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  à 1g/l, selon le schéma suivant :



### IV.3.3- PREPARATION DES SOLUTIONS DE L'ION $\text{Cd}^{+2}$

Pour le cadmium nous avons préparé des solutions allant de 0,1 à 2 mg/l d'une solution mère de 1 g/l de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , selon le procédé suivant :



## **IV.4- ADSORPTION DES IONS $\text{Pb}^{+2}$ ET $\text{Cd}^{+2}$**

#### **IV.4.1- ETUDE CINETIQUE (influence du temps de contact ) :**

##### **a - Mode opératoire :**

Afin de déterminer le temps optimale de fixation de chaque metal, des expériences ont été réalisées dans des erlenmeyers de 100ml fermés par des bouchons en caoutchouc. Nous avons introduit des volumes de 40 ml de la solution du metal à 10 mg / l pour le plomb et à 2 mg / l pour le cadmium,auxquels est ensuite ajouté un volume de 40 ml d'une suspension argileuse ( naturelle et échangée au sodium ) à 40 mg/l. Le temps de contact varie entre 20 à 120 mn .

Le surnageant est séparé du matériau par centrifugation à 4000 tr /mn pendant 25 min puis dosé par un spectro-photometre à filtre (WTW photolab S12)

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 5 et 6.

## Adsorption des ions $Pb^{+2}$

	Temps de contact (mn)	20	40	60	80	90	100	120
Argile traitée non échangée	$C_t$ (mg/l)	4.888	4.853	4.778	4.633	4.608	4.605	4.607
	$C_{ads}$ (mg/l)	0.112	0.147	0.222	0.367	0.392	0.395	0.393
	TR (%)	2.24	2.94	4.44	7.34	7.84	7.90	7.86
Argile traitée échangée sodique	$C_t$ (mg/l)	4.920	4.840	4.806	4.669	4.667	4.668	4.667
	$C_{ads}$ (mg/l)	0.080	0.160	0.194	0.331	0.333	0.332	0.333
	TR (%)	1.60	3.20	3.88	6.62	6.66	6.64	6.66

**Tableau 5 :** Influence du temps de contact sur l'adsorption du plomb

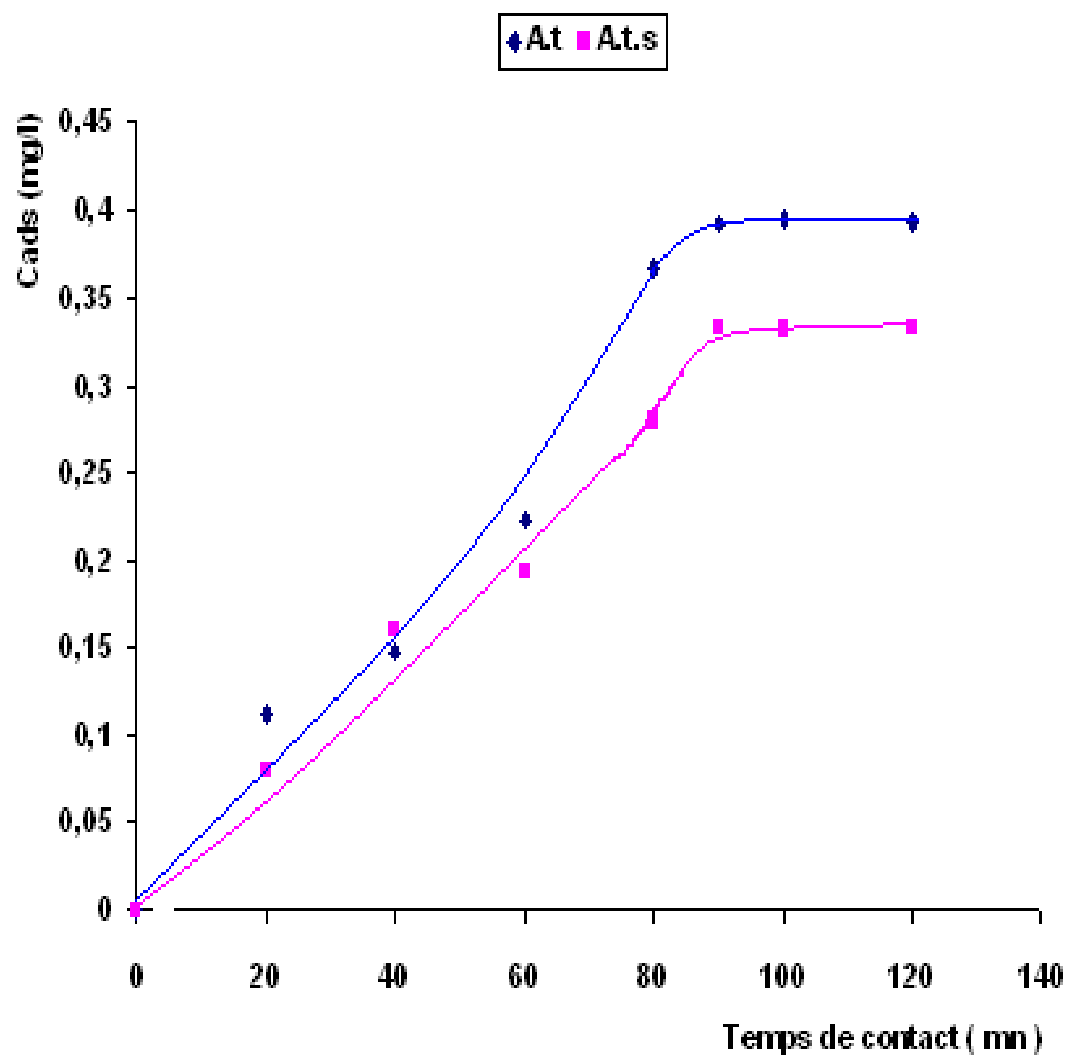
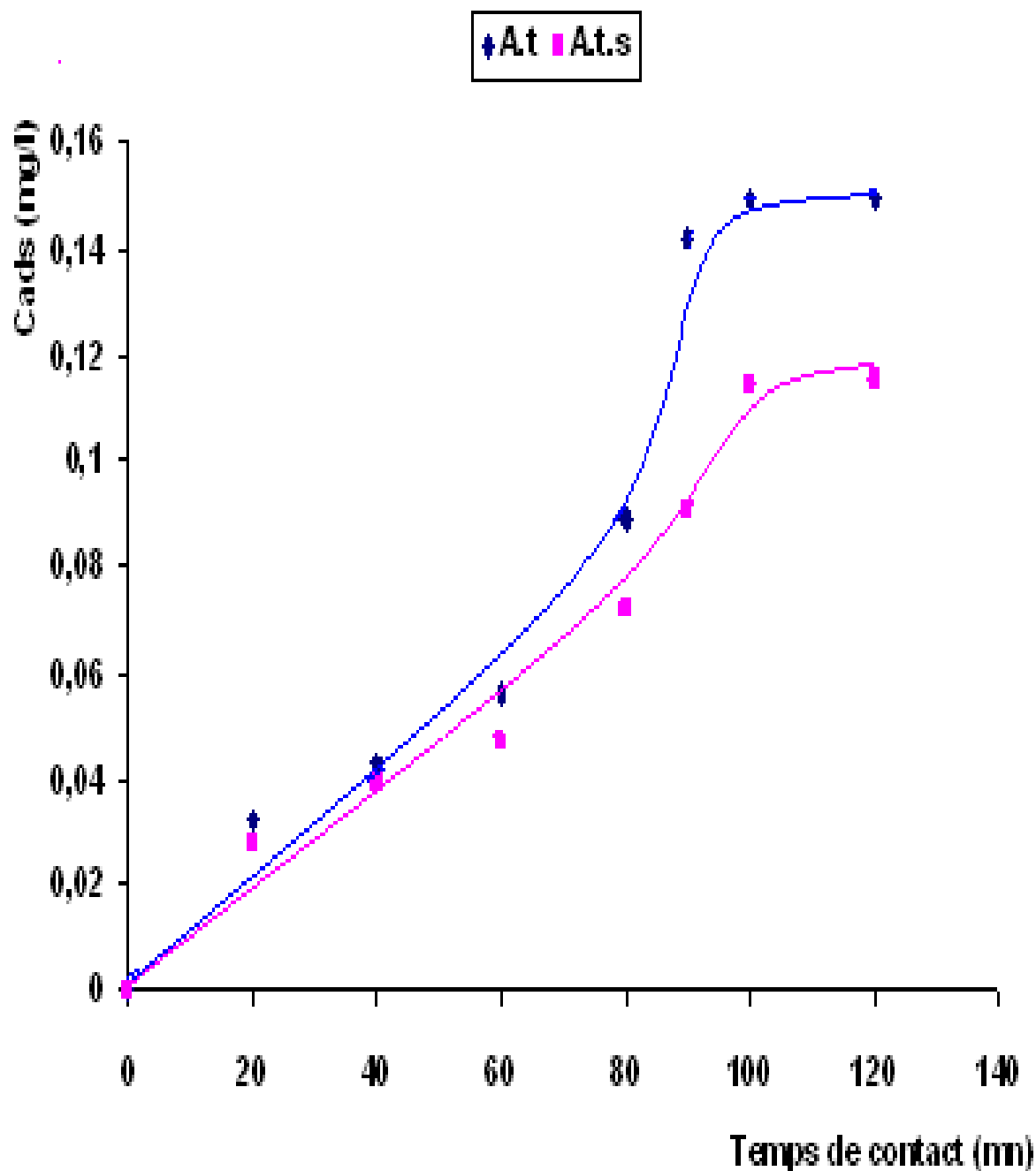


Figure 15 :Cinétique d'élimination du Pb sur A.t et A.t.s

Adsorption des ions  $Cd^{+2}$  :

	Temps de contact(mn)	0	20	40	60	80	90	100	120
Argile traitee non echangee	$C_t$ (mg/l)	1.00	0.968	0.957	0.944	0.911	0.858	0.851	0.851
	$C_{ads}$ (mg/l)	0.00	0.032	0.043	0.056	0.089	0.142	0.149	0.149
	TR (%)	0.00	3.20	4.30	5.60	8.90	14.20	14.90	14.90
Argile traitee echangee sodique	$C_t$ (mg/l)	1.00	0.972	0.961	0.953	0.928	0.909	0.886	0.885
	$C_{ads}$ (mg/l)	0.00	0.028	0.039	0.047	0.072	0.091	0.114	0.115
	TR (%)	0.00	2.80	3.90	4.70	7.20	9.10	11.40	11.50

**Tableau 6** : Influence du temps de contact sur l'adsorption du cadmium



**Figure 16 :** Cinétique d'élimination du Cd sur A.t et A.t.s

**INTERPRETATION :**

L'étude des tracés des cinétique de fixation des ions  $Pb^{+2}$  et  $Cd^{+2}$  ( $C_{ads} = f(t)$ , t : le temps de contact en minute), représentés sur les figures 15 et 16, nous montre que la quantité des métaux adsorbée varie avec le temps de contact de la façon suivante :



1- Entre 0 et 60 mn on voit que la vitesse de rétention reste faible,

2- Entre 60 et 80 mn cette vitesse devient plus importante

3- Au delà des 90 mn l'influence du temps est négligeable et la vitesse devient très faible avec une courbe de cinétique parallèle à l'axe des abscisses.

Les maximums de fixation du  $\text{Pb}^{+2}$  et du  $\text{Cd}^{+2}$  sont atteints au bout de trente heures. Cette cinétique lente peut être interprétée par la diffusion du cation métallique dans les mésopores préalablement à l'adsorption, cette diffusion ainsi qu'une éventuelle réaction chimique au niveau de la surface limitent la vitesse d'adsorption[63].

#### **IV.4.3-INFLUENCE DES CONCENTRATIONS INITIALES DES METAUX:**

##### **a - Mode opératoire :**

Pour connaître l'influence de la concentration initiale des cations métalliques sur leur adsorption nous avons procédé aux essais suivants.

On mélange à chaque fois 40 ml de la solution des ions métalliques avec le même volume d'une solution argileuse préparée à 40 mg/l, et on fait varier les concentrations initiales des solutions en ions métalliques comme il est indiqué dans les paragraphes IV.3.2 et IV.3.3.

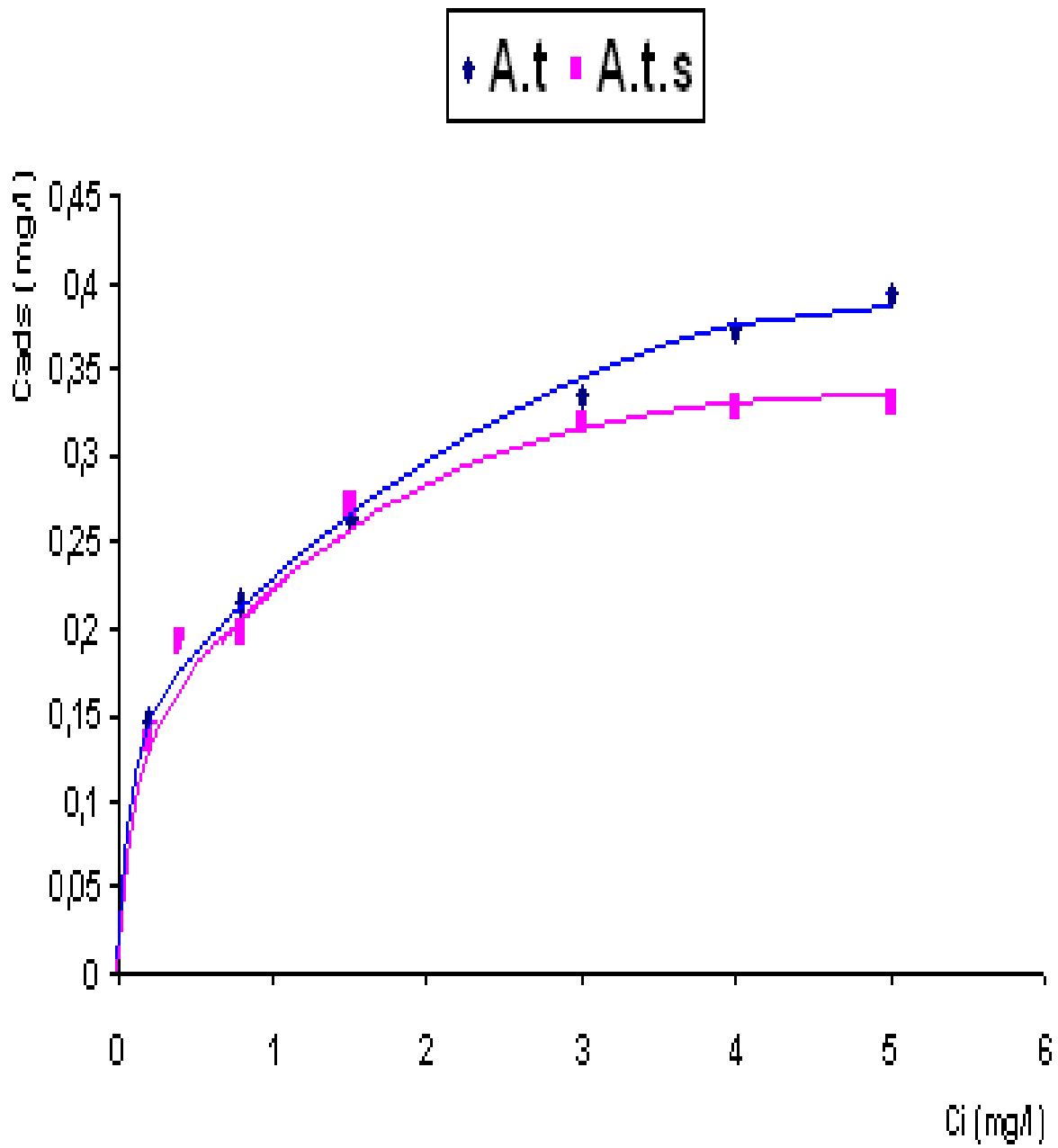
Les mélanges sont agités pendant deux heures en fixant le pH à 5,5 et la température à 20 °C. Le surnageant est séparé du matériau par centrifugation à 4000 tr /mn pendant un temps de 25 mn puis dosé par le même appareil .

A partir des résultats regroupés dans les tableaux 7 et 8, on a représenté graphiquement la quantité des ions métalliques adsorbée ( $C_{ads}$ ) en fonction des concentrations initiales, voir figure 17 et 18.

### Adsorption des ions $Pb^{+2}$ :

	$C_i$ (mg/l)	0.20	0.40	0.80	1.50	3.00	4.00	5.00
Argile traitee non echangee	$C_{eq}$ (mg/l)	0.053	0.211	0.585	1.235	2.665	3.628	4.607
	$C_{ads}$ (mg/l)	0.147	0.189	0.215	0.265	0.335	0.372	0.393
	TR (%)	73.50	47.25	26.88	17.67	11.16	9.30	7.86
	$C_{ads}/m$ (mg/g)	7.35	9.45	10.75	13.25	16.75	18.60	19.65
	Log $C_{ads}/m$	0.866	0.975	1.031	1.122	1.224	1.269	1.293
	$C_{eq}/(C_{ads}/m)*10^2$	0.721	2.232	5.441	9.320	15.910	19.500	23.445
	$C_{ads}/m$ (mEq/100g)	7.095	9.122	10.377	12.790	16.183	17.971	18.967
	Log $C_{ads}/m$	0.851	0.960	1.016	1.106	1.209	1.254	1.278
	$C_{eq}/(C_{ads}/m)*10^2$	0.747	2.313	5.637	9.655	16.467	20.188	24.289
	Argile traitee echangee sodique	$C_{eq}$ (mg/l)	0.066	0.208	0.604	1.229	2.682	3.672
$C_{ads}$ (mg/l)		0.134	0.192	0.196	0.271	0.318	0.328	0.331
TR (%)		67.20	48.00	24.50	18.06	10.60	8.20	6.62
$C_{ads}/m$ (mg/g)		6.70	9.60	9.80	13.55	15.90	16.40	16.55
Log $C_{ads}/m$		0.826	0.982	0.991	1.132	1.201	1.215	1.218
$C_{eq}/(C_{ads}/m)*10^2$		0.985	2.166	6.163	9.070	16.867	22.390	28.211
$C_{ads}/m$ (mEq/100g)		6.467	9.266	9.459	13.079	15.347	15.830	15.974
Log $C_{ads}/m$		0.810	0.966	0.975	1.116	1.186	1.199	1.203
$C_{eq}/(C_{ads}/m)*10^2$		1.020	2.244	6.385	9.396	17.475	23.196	29.228

**Tableau 7 :** Influence de la concentration initiale des ions  $Pb^{+2}$  sur l'adsorption



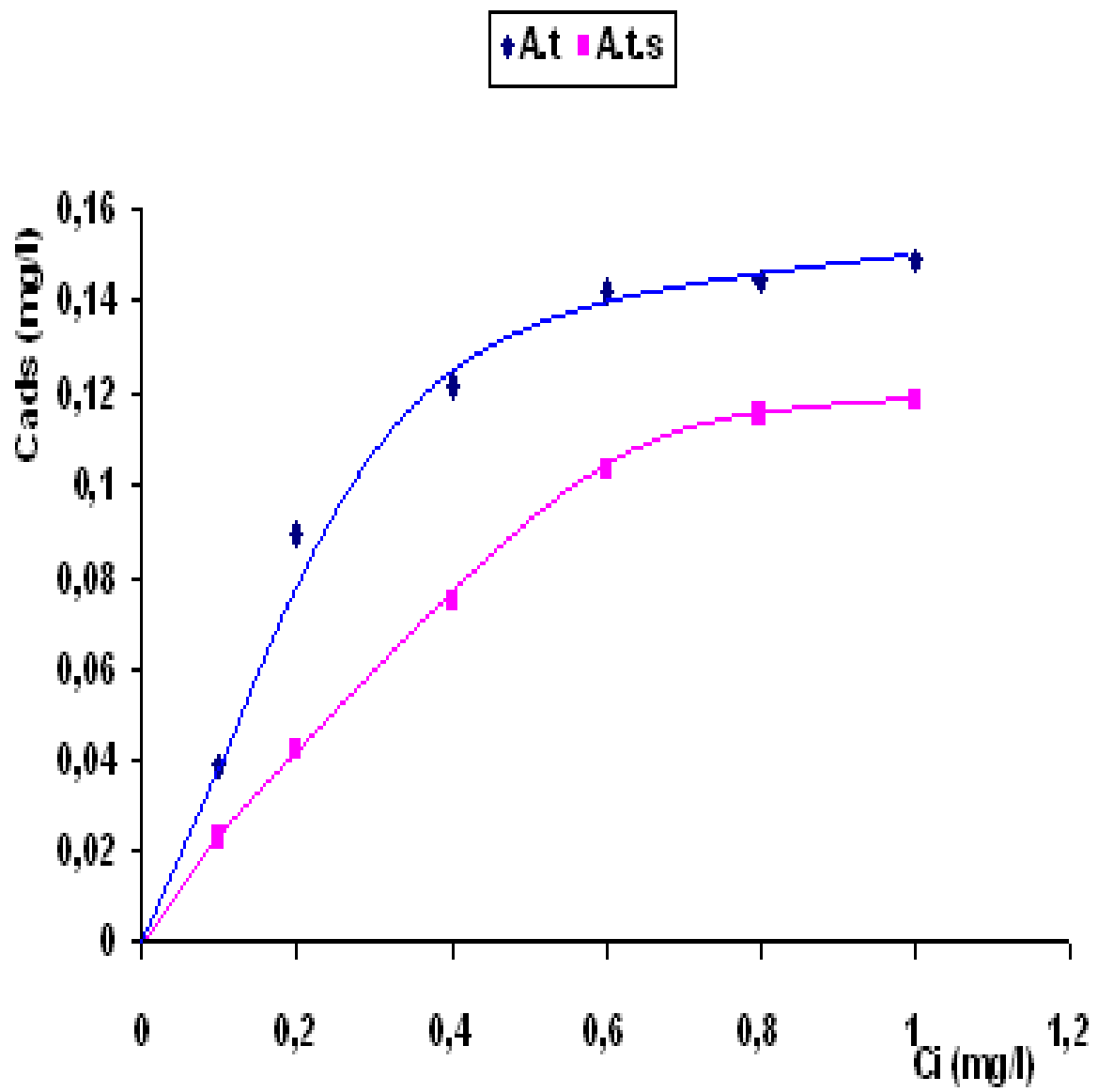
**Figure 17 :** Effet de la concentration du plomb sur son adsorption sur **A.t** et **A.t.s**

**Adsorption des ions  $Cd^{+2}$  :**

	$C_i$ (mg/l)	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
	$C_{eq}$ (mg/l)	0.061	0.11	0.279	0.458	0.656	0.851

Argile traitee non echangee	$C_{ads}$ (mg/l)	0.039	0.089	0.121	0.142	0.144	0.149
	TR (%)	49.20	44.50	30.25	23.66	18.00	14.90
	$C_{ads}/m$ (mg/g)	1.945	4.450	6.080	7.109	7.199	7.463
	Log $C_{ads}/m$	0.288	0.648	0.784	0.852	0.857	0.873
	$C_{eq}/(C_{ads}/m)*10^2$	3.136	2.494	4.588	6.644	9.112	11.403
	$C_{ads}/m$ (mEq/100g)	3.461	7.918	10.820	12.650	12.810	13.280
	Log $C_{ads}/m$	0.539	0.898	1.034	1.102	1.107	1.123
	$C_{eq}/(C_{ads}/m)*10^2$	1.762	1.401	2.569	3.620	5.121	6.408
Argile traitee echangee sodique	$C_{eq}$ (mg/l)	0.077	0.158	0.326	0.497	0.685	0.882
	$C_{ads}$ (mg/l)	0.023	0.042	0.074	0.103	0.115	0.118
	TR (%)	23.00	21.00	18.50	17.16	14.37	11.80
	$C_{ads}/m$ (mg/g)	1.150	2.100	3.700	5.150	5.750	5.900
	Log $C_{ads}/m$	0.060	0.322	0.568	0.712	0.759	0.770
	$C_{eq}/(C_{ads}/m)*10^2$	6.695	7.520	8.810	9.650	11.913	14.949
	$C_{ads}/m$ (mEq/100g)	2.046	3.736	6.583	9.163	10.231	10.498
	Log $C_{ads}/m$	0.311	0.572	0.818	0.962	1.009	1.021
	$C_{eq}/(C_{ads}/m)*10^2$	3.763	4.229	4.952	5.424	6.695	8.401

**Tableau 8** : Influence de la concentration initiale des ions  $Cd^{+2}$  sur l'adsorption



**Figure 18 :** Effet de la concentration du cadmium sur son adsorption sur A.t et A.t.s

## **INTERPRETATION :**

En représentant la variation de la quantité du métal adsorbée en fonction de la concentration initiale croissante en fixant le pH à 5,5 et le temps de contact à deux heures, nous avons remarqué que l'argile traitée à l'état naturel adsorbe mieux le plomb et le cadmium.

Par ailleurs, nous avons remarqué qu'aux faibles concentrations initiales des ions l'adsorption des ions métalliques est faible, puis elle devient importante au fur et à mesure, que les concentrations initiales augmentent, jusqu'au moment où la courbe soit parallèle à l'axe des abscisses et la quantité adsorbée reste presque constante (l'équilibre).

#### **IV.4.2 -ETUDE DE L'INFLUENCE DU pH :**

Des études antérieures [62,63,64,65,66], ont montré que le pH jouait un rôle important d'ailleurs c'est le principal paramètre qui influence considérablement l'adsorption des métaux sur les argiles [67,68,69,70,71,72 et73 ], sachant tout de même que la kaolinite fixe les ions  $H^+$  entre les pH 3 et 6 , et l'illite fixe les ions  $H^+$  entre les pH 3 et 6.8 [ 74].

##### **a – Mode opératoire :**

Afin d'étudier l'influence du paramètre pH sur l'adsorption des ions  $Pb^{+2}$  et  $Cd^{+2}$  par l'argile utilisée, on a refait le même protocole expérimental utilisé dans le paragraphe IV.4.3 (étude de l'influence de la concentration initiale ), en variant seulement le pH du mélange qui sera fixé à 4 (pH =4), le pH est ajusté par des solutions de NaOH ou  $HNO_3$  1M. Le choix des deux pH a été pris pour optimiser le maximum de fixation sans qu'il y précipitation du métal.

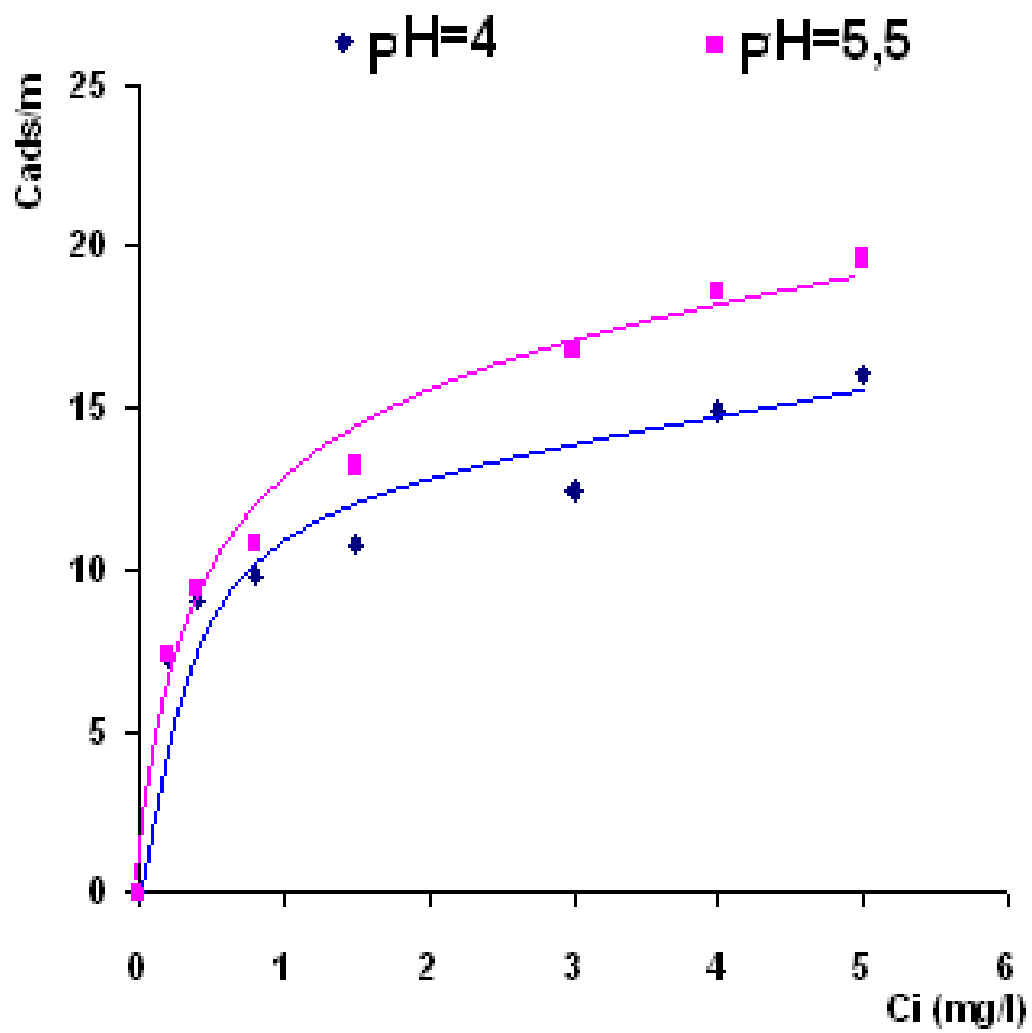
Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux 9 et 10, et les figures 19, 20, 21 et 22 représentent les courbes de l'influence du pH sur la fixation du Pb et du Cd sur les argiles.



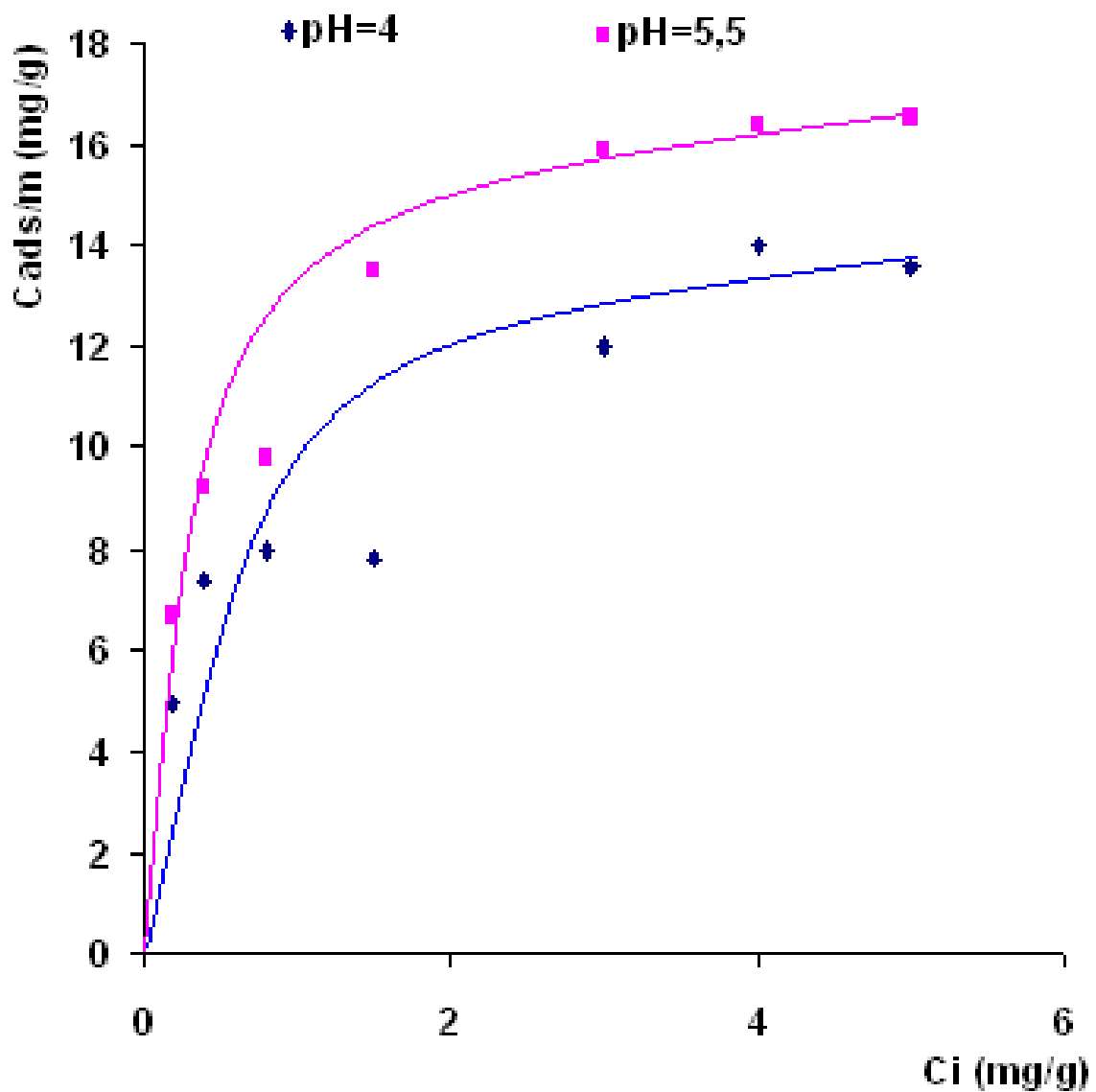
### Influence du pH sur l'adsorption du plomb :

		$C_i$ (mg/l)	0.2	0.4	0.8	1.5	3.0	4.0	5.0
pH =4	Argile traitée non échangée	$C_{eq}$ (mg/l)	0.054	0.218	0.604	1.285	2.751	3.702	4.680
		$C_{ads}$ (mg/l)	0.146	0.182	0.196	0.212	0.249	0.298	0.320
		$C_{ads}/m$ (mg/g)	7.30	9.10	9.80	10.75	12.45	14.90	16.00
		TR (%)	73.00	45.50	24.50	14.33	8.30	7.45	6.40
	Argile traitée sodique	$C_{eq}$ (mg/l)	0.101	0.252	0.640	1.344	2.760	3.720	4.728
		$C_{ads}$ (mg/l)	0.099	0.148	0.160	0.156	0.240	0.280	0.272
		$C_{ads}/m$ (mg/g)	4.95	7.40	8.00	7.80	12.00	14.00	13.60
		TR (%)	49.50	37.20	20.00	10.40	8.00	7.00	5.44
pH=5.5	Argile traitée non échangée	$C_{eq}$ (mg/l)	0.053	0.211	0.585	1.235	2.665	3.628	4.607
		$C_{ads}$ (mg/l)	0.147	0.189	0.215	0.265	0.335	0.372	0.393
		$C_{ads}/m$ (mg/g)	7.35	9.45	10.75	13.25	16.75	18.60	19.65
		TR (%)	73.5	47.25	26.87	17.66	11.16	9.30	7.86
	Argile traitée sodique	$C_{eq}$ (mg/l)	0.066	0.208	0.604	1.229	2.682	3.672	4.669
		$C_{ads}$ (mg/l)	0.134	0.192	0.196	0.271	0.318	0.328	0.331
		$C_{ads}/m$ (mg/g)	6.70	9.20	9.80	13.55	15.90	16.40	16.55
		TR (%)	67.20	48.00	24.50	18.06	10.60	8.20	6.62

**Tableau 9** : Influence du pH sur l'adsorption du plomb sur A.t et A.t.s



**Figure 19** : Effet du pH sur l'adsorption du Plomb sur A.t



**Figure 20 :** Effet du pH sur l'adsorption du Plomb sur A.t.s

**Influence du pH sur l'adsorption du cadmium :**

		$C_i$ (mg/l)	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
--	--	--------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----

pH =4	Argile traitée non échangée	$C_{eq}$ (mg/l)	0.055	0.116	0.290	0.480	0.694	0.881
		$C_{ads}$ (mg/l)	0.045	0.084	0.110	0.123	0.106	0.119
		$C_{ads}/m$ (mg/g)	2.25	4.20	5.50	6.15	5.30	5.95
		TR (%)	45.00	42.00	27.50	20.50	13.25	11.90
	Argile traitée sodique	$C_{eq}$ (mg/l)	0.080	0.162	0.331	0.521	0.716	0.917
		$C_{ads}$ (mg/l)	0.020	0.038	0.069	0.079	0.084	0.083
		$C_{ads}/m$ (mg/g)	1.00	1.90	3.45	3.95	4.20	4.15
		TR (%)	20.00	19.00	17.25	15.50	10.50	8.30
pH=5.5	Argile traitée non échangée	$C_{eq}$ (mg/l)	0.061	0.111	0.279	0.458	0.656	0.851
		$C_{ads}$ (mg/l)	0.039	0.089	0.121	0.142	0.144	0.149
		$C_{ads}/m$ (mg/g)	1.95	4.45	6.05	7.10	7.20	7.45
		TR (%)	49.20	44.50	30.25	23.66	18.00	14.99
	Argile traitée sodique	$C_{eq}$ (mg/l)	0.077	0.158	0.326	0.497	0.685	0.882
		$C_{ads}$ (mg/l)	0.023	0.042	0.074	0.103	0.115	0.118
		$C_{ads}/m$ (mg/g)	1.15	2.10	3.70	5.15	5.75	5.90
		TR (%)	23.00	21.00	18.50	17.16	14.37	11.80

**Tableau 10 :** Influence du pH sur l'adsorption du cadmium sur **A.t** et **A.t.s**

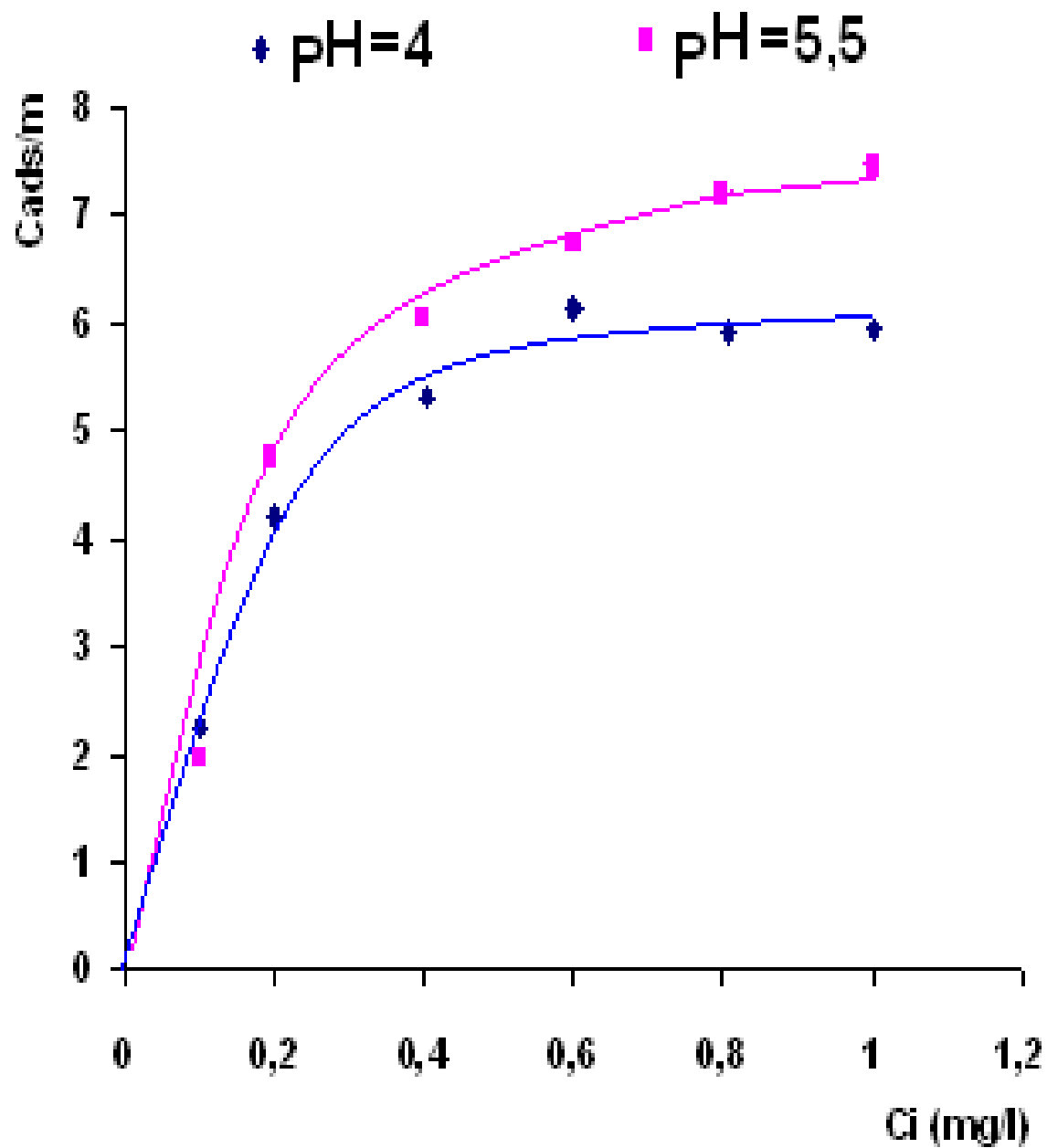
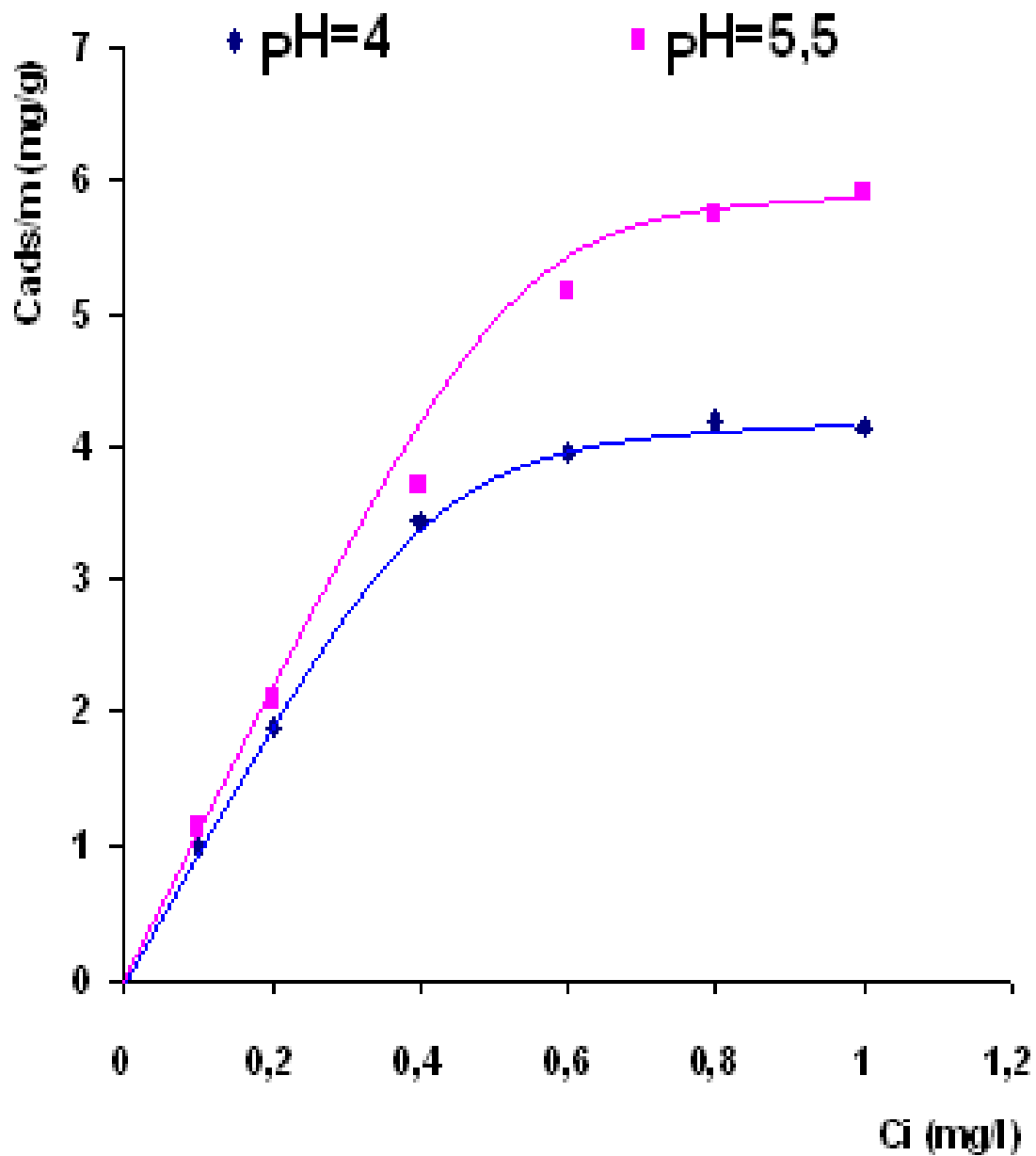


Figure 21 : Effet du pH sur l'adsorption du cadmium sur A.t



**Figure 22:** Effet du pH sur l'adsorption du Cadmium sur A.t.s

**INTERPRETATION :**

Les tracés de  $C_{ads}/m$  en fonction de  $C_i$  à pH =4 et à pH =5.5 et à différentes concentrations initiales, ont donné des courbes de même allure augmentant avec la concentration initiale de la solution en cation jusqu'à atteindre un seuil de

saturation maximal caractéristique de l'affinité de l'argile utilisée comme adsorbant sur les deux métaux.

Nous remarquons qu'une meilleure adsorption du métal est obtenue avec le plomb sur argile traitée non échangée à pH égale à 5.5. Ceci nous conduit à constater que la diminution du pH défavorise l'adsorption des cations car les ions  $H^+$  ayant une grande mobilité s'échangent facilement avec le cation compensateur au dépend du cation métallique.

**Isothermes d'adsorption :**

Argile traitée non échangée (A.t)	$C_{eq}$ (mg/l)	0.053	0.211	0.585	1.235	2.665	3.628	4.607
	$C_{ads}/m$ (mg/g)	7.35	9.45	10.75	13.25	16.75	18.60	19.65
Argile traitée échangée sodique (A.t.s)	$C_{eq}$ (mg/l)	0.066	0.208	0.604	1.229	2.682	3.672	4.669
	$C_{ads}/m$ (mg/g)	6.70	9.60	9.80	13.55	15.90	16.40	16.55

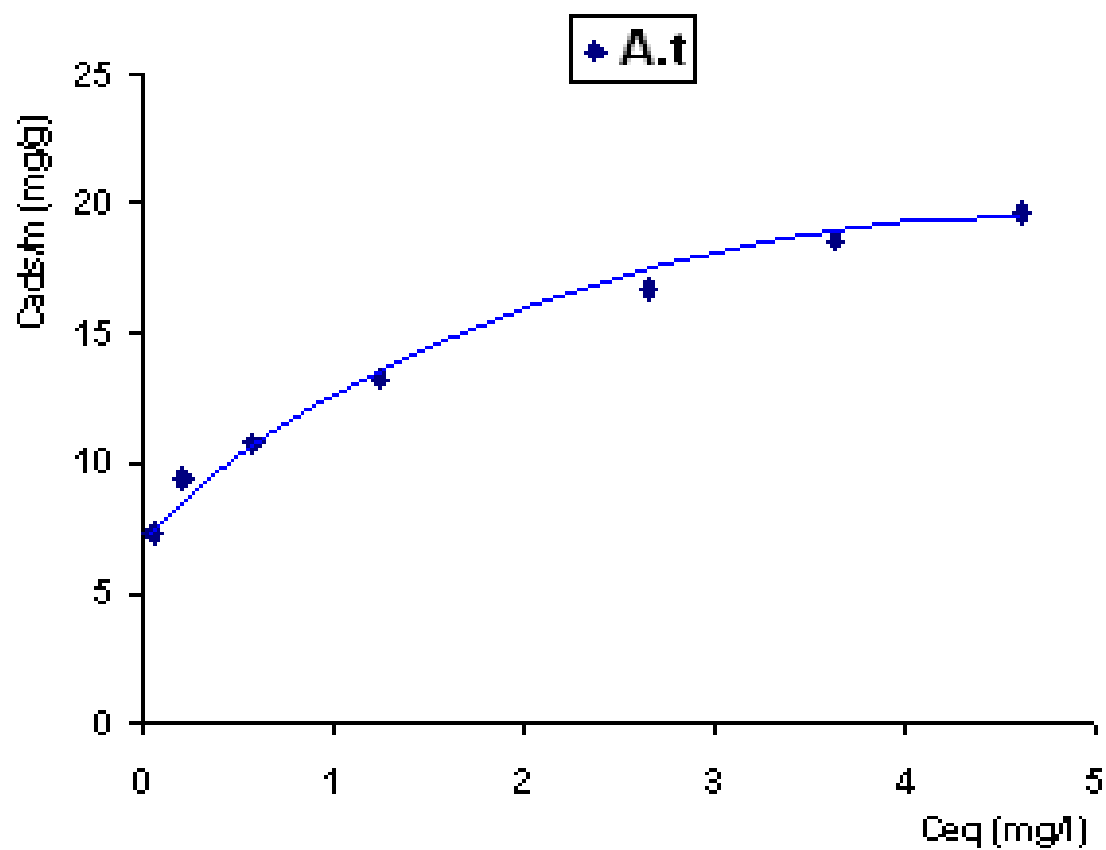


Figure 23 : Isotherme normal (Pb<sup>2+</sup> sur A.t)



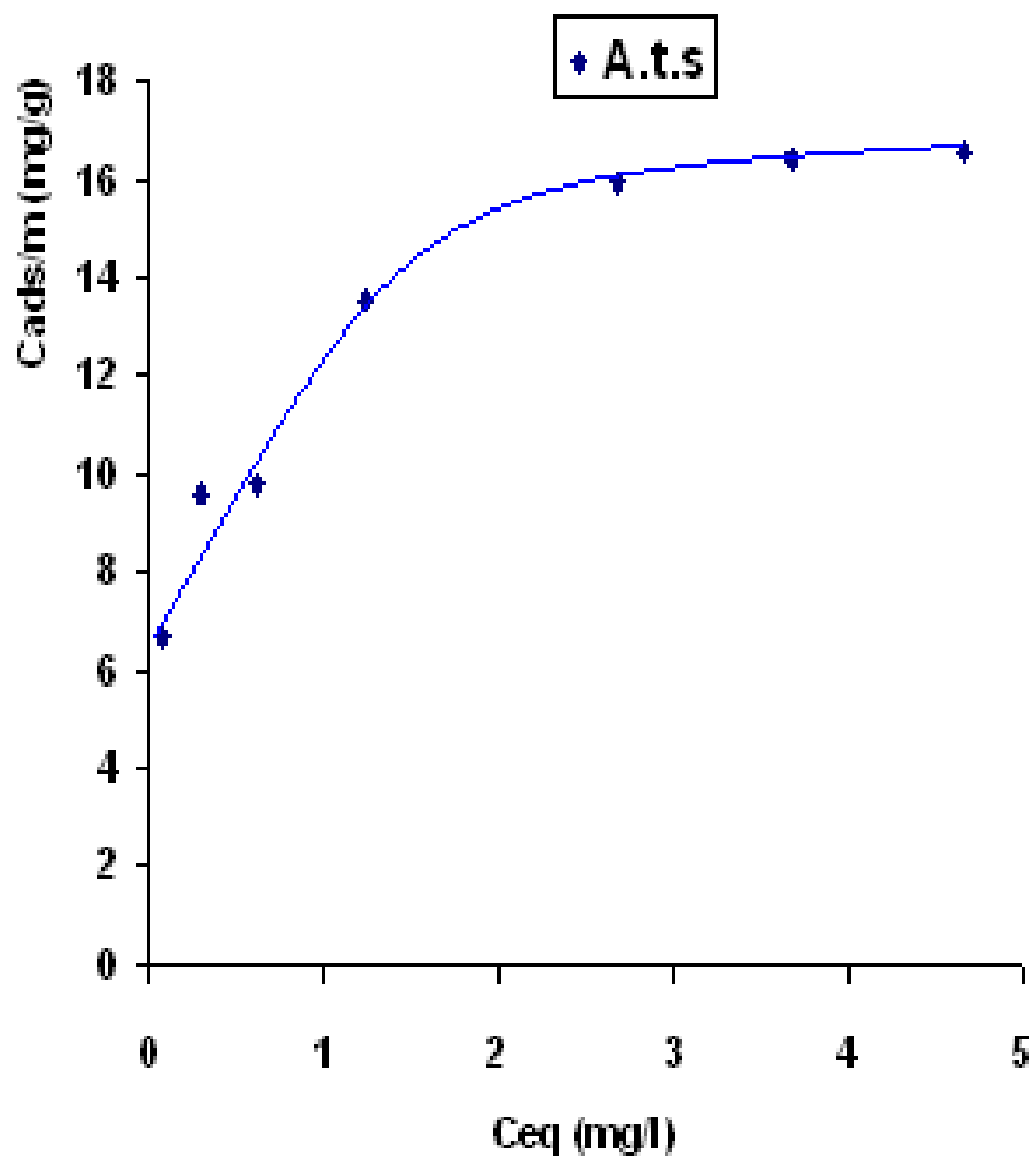


Figure 24 : Isotherme normal ( $Pb^{+2}$  sur A.t.s)

Argile traitée non traitée (A.t)	Ceq (mg/l)	0.061	0.111	0.279	0.458	0.656	0.851
	Cads/m (mg/g)	1.945	4.450	6.080	7.109	7.199	7.463
Argile traitée échangée sodique (mg/g)	Ceq (mg/l)	0.077	0.158	0.326	0.497	0.685	0.882
	Cads/m (mg/g)	1.150	2.100	3.700	5.150	5.750	5.900

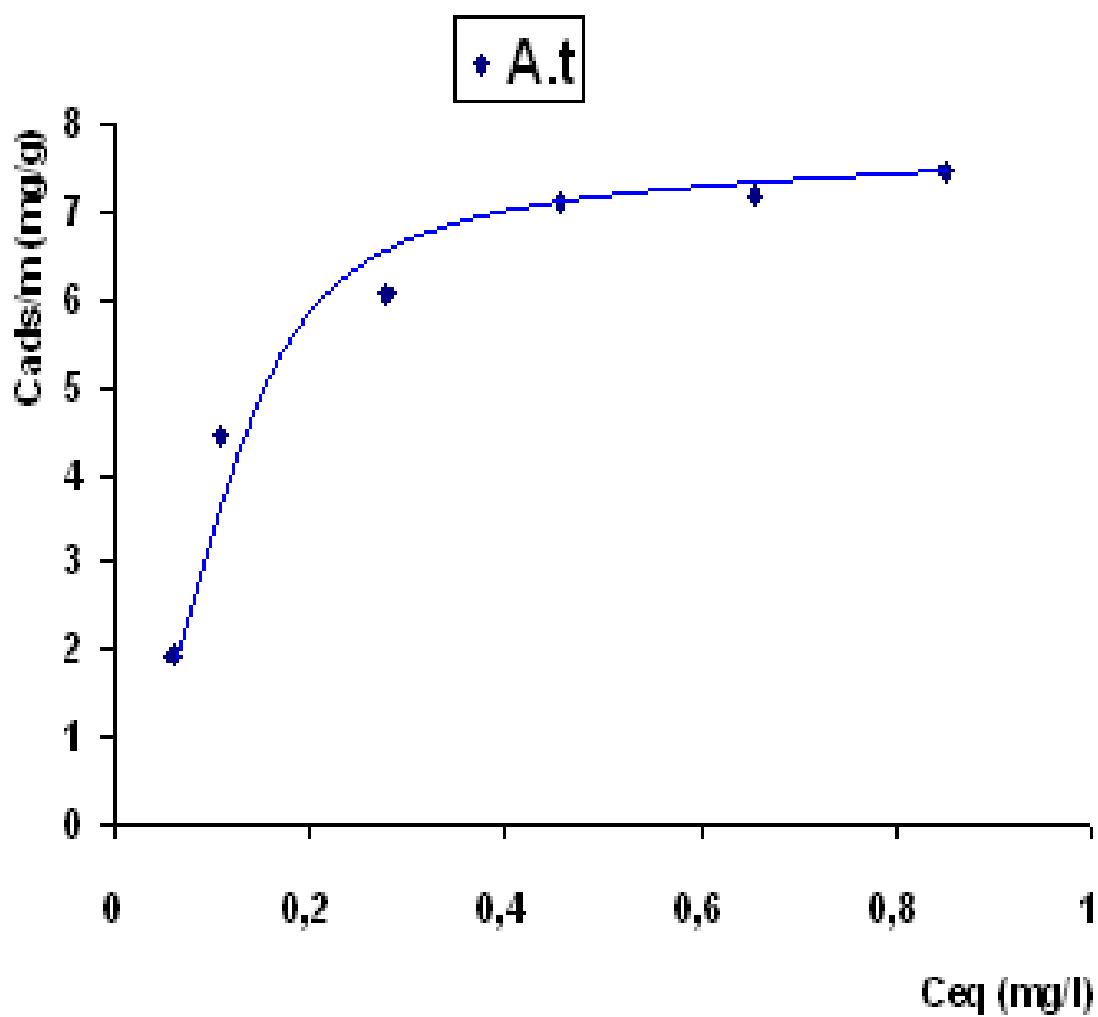


Figure 25 : Isotherme normal (Cd<sup>2+</sup> sur A.t)

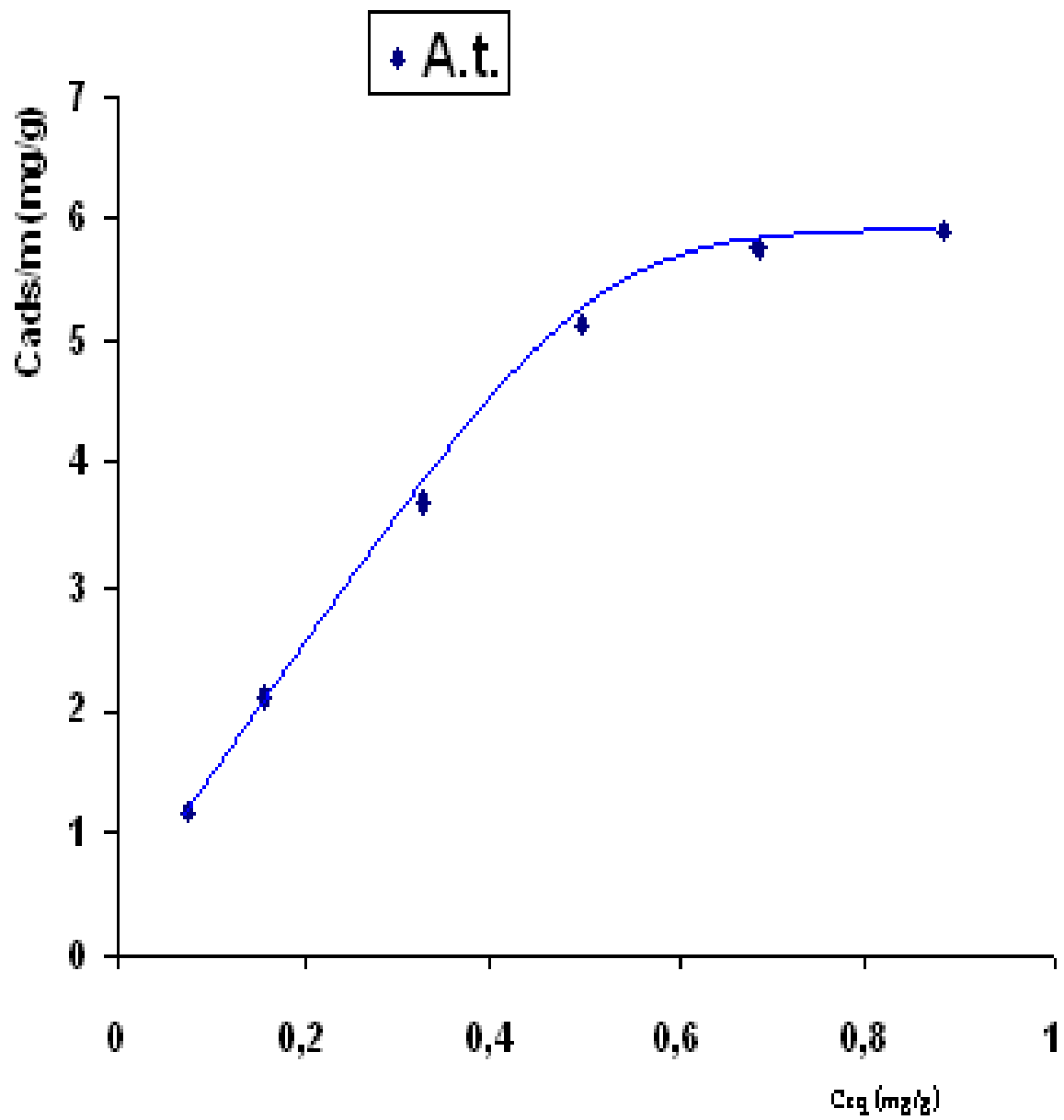


Figure 26 : Isotherme normal (Cd<sup>2+</sup> sur A. t.s )

## INTERPRETATION :

L'examen des isothermes d'adsorption permet d'observer dans tous les cas des allures paraboliques ;

Les courbes commencent par une forte variation de X/m (quantité fixée en mg par un gramme d'argile, ce phénomène peut être justifié par l'importante affinité de l'ion métallique à la surface des argiles ; Puis il y a apparition d'un palier de saturation de l'argile, l'intersection de la tangente à ce palier et de l'axe des ordonnées donne la capacité d'échange pour une argile donnée vis – à – vis d'un type d'ions donné .

Le tableau 11 nous donne les valeurs des capacités d'échange tirées des isothermes précédentes :

Valeurs des capacités d'échanges expérimentales ( mEq / 100 g )		
	Argile traitée non échangée	Argiles traitée sodique
Pb <sup>+2</sup>	18.991	15.988
Cd <sup>+2</sup>	13.279	10.498

**Tableau 11** :Les capacités d'échange des argiles

## Isothermes de LANGMUIR :

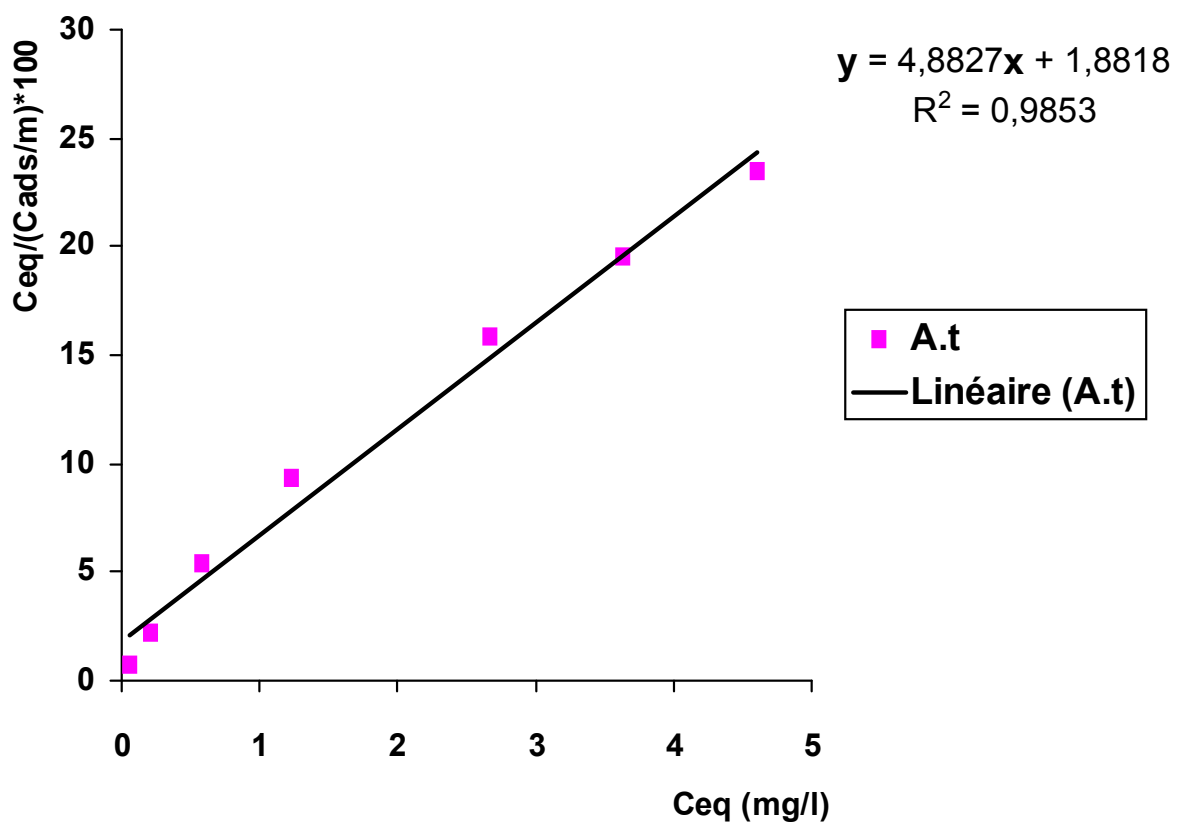
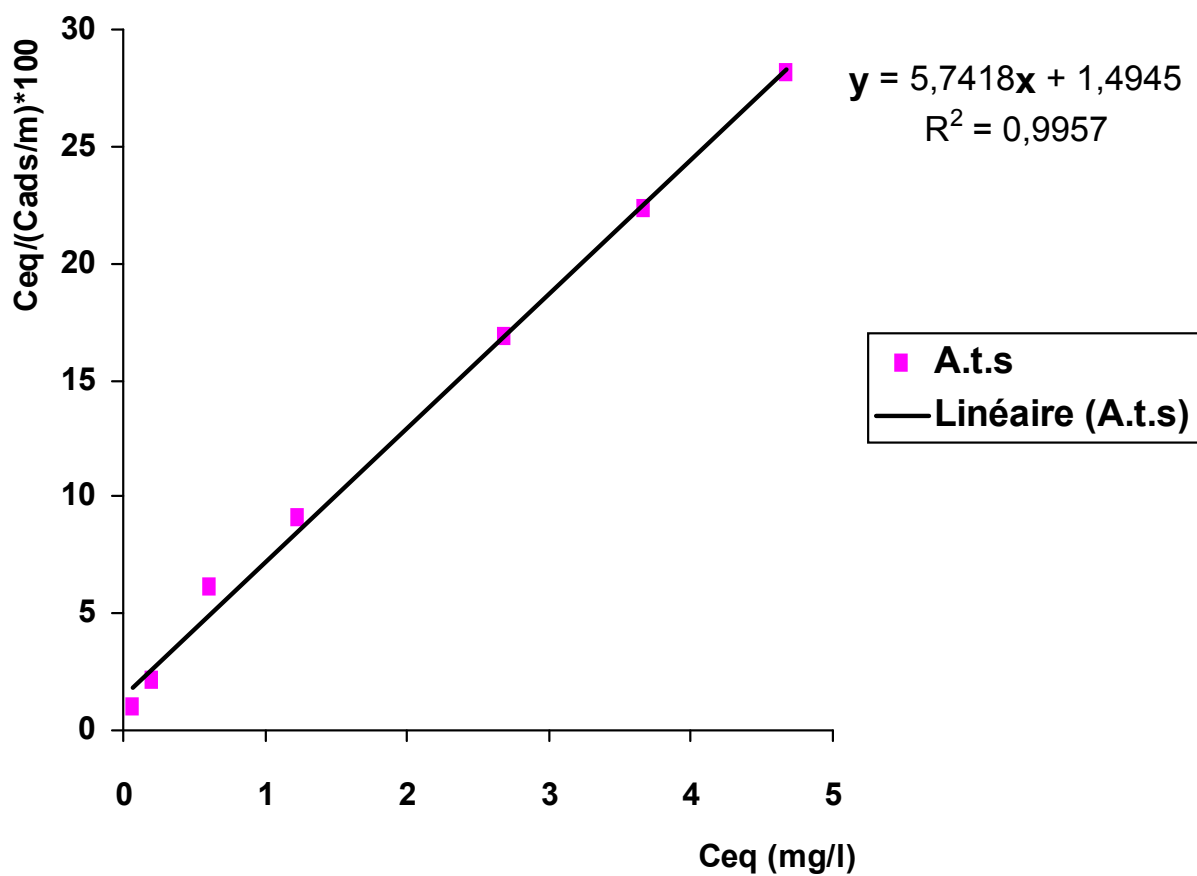
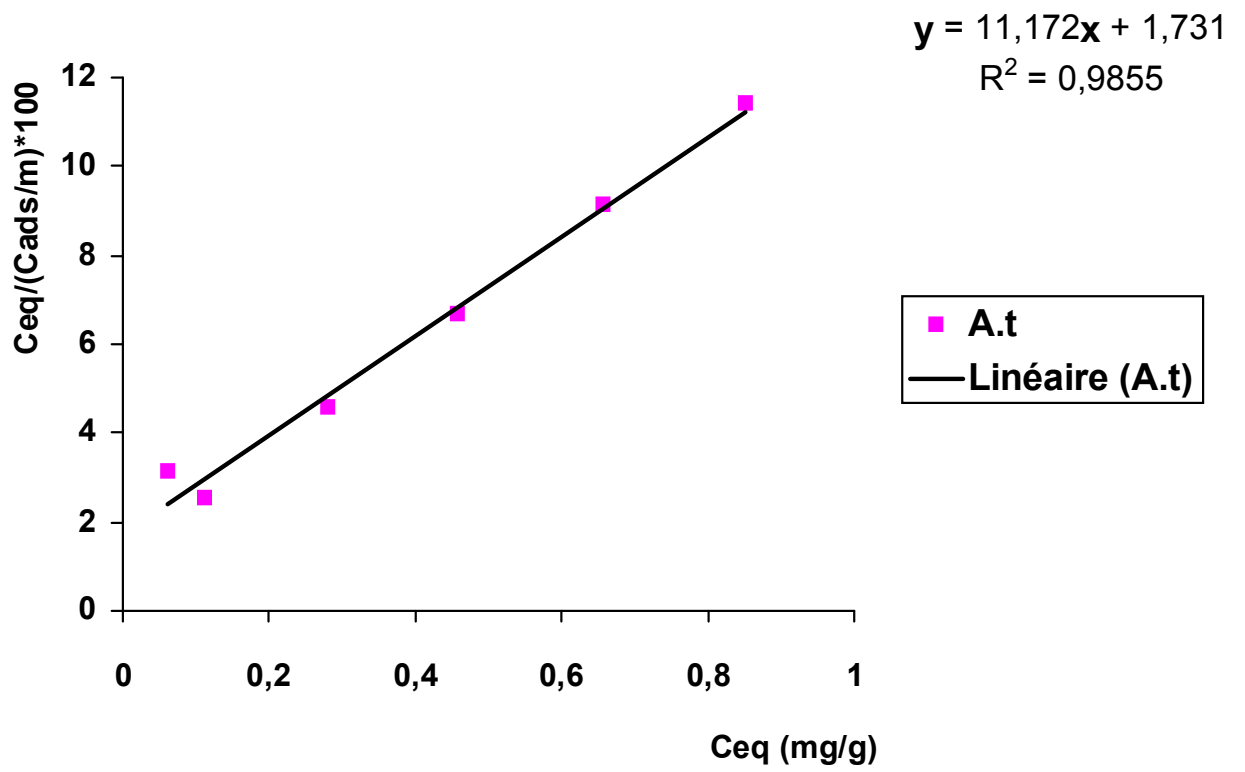


Figure 27 : Isotherme de Langmuir ( $Pb^{+2}$  sur A.t.)



**Figure 28** : Isotherme de Langmuir ( $Pb^{+2}$  sur A.t.s)



**Figure 29** : Isotherme de Langmuir (Cd<sup>2+</sup> sur A.t.)

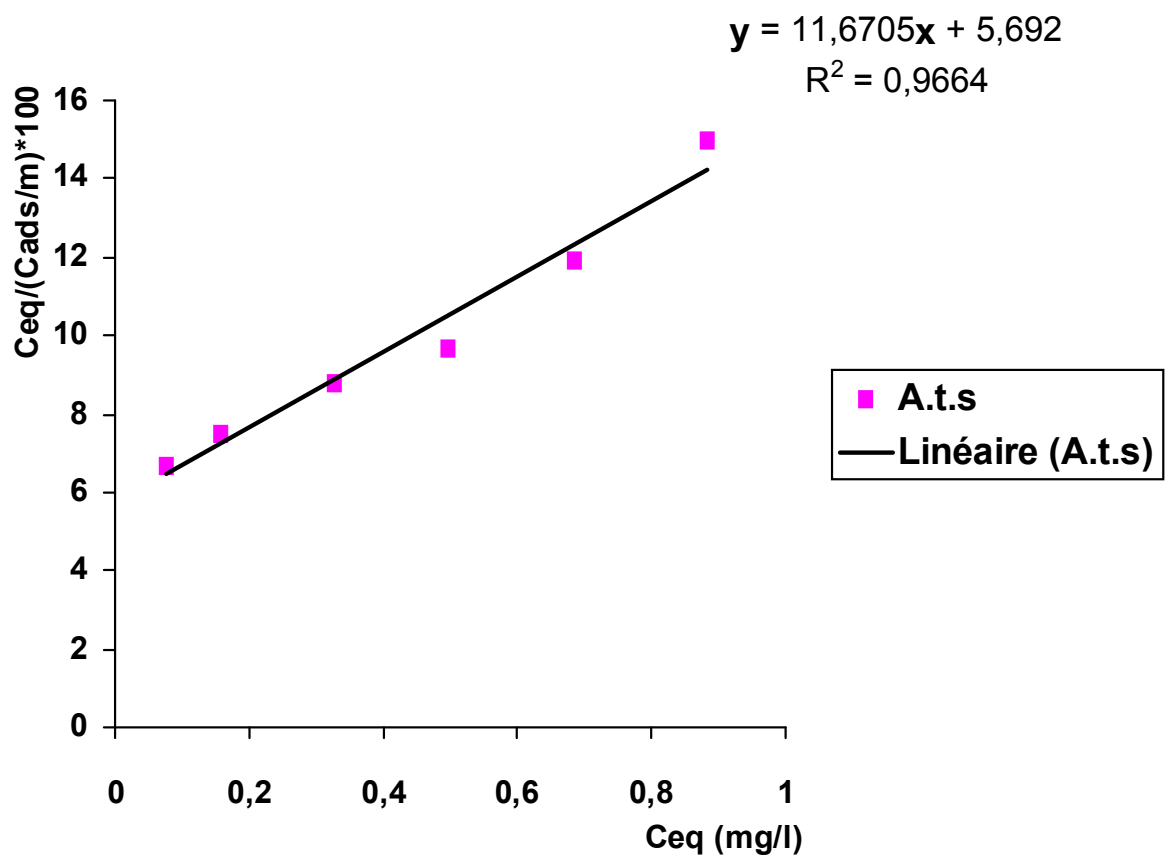


Figure 30 : Isotherme de Langmuir ( $\text{Cd}^{+2}$  sur A.t.s)



**Interprétation :**

A partir du modèle de LANGMIUR, on calcule les valeurs de  $Q_0$  (capacité d'adsorption) .

Valeurs de $Q_0$		
	$Pb^{+2}$	$Cd^{+2}$
Argile traitée non échangée	20.480	8.951
Argile traitée sodique	17.416	8.568

**Tableau 12** :Les valeurs des capacités d'adsorption tirées des isothermes de LANGMUIR

### Isothermes de FREUNDLICH :

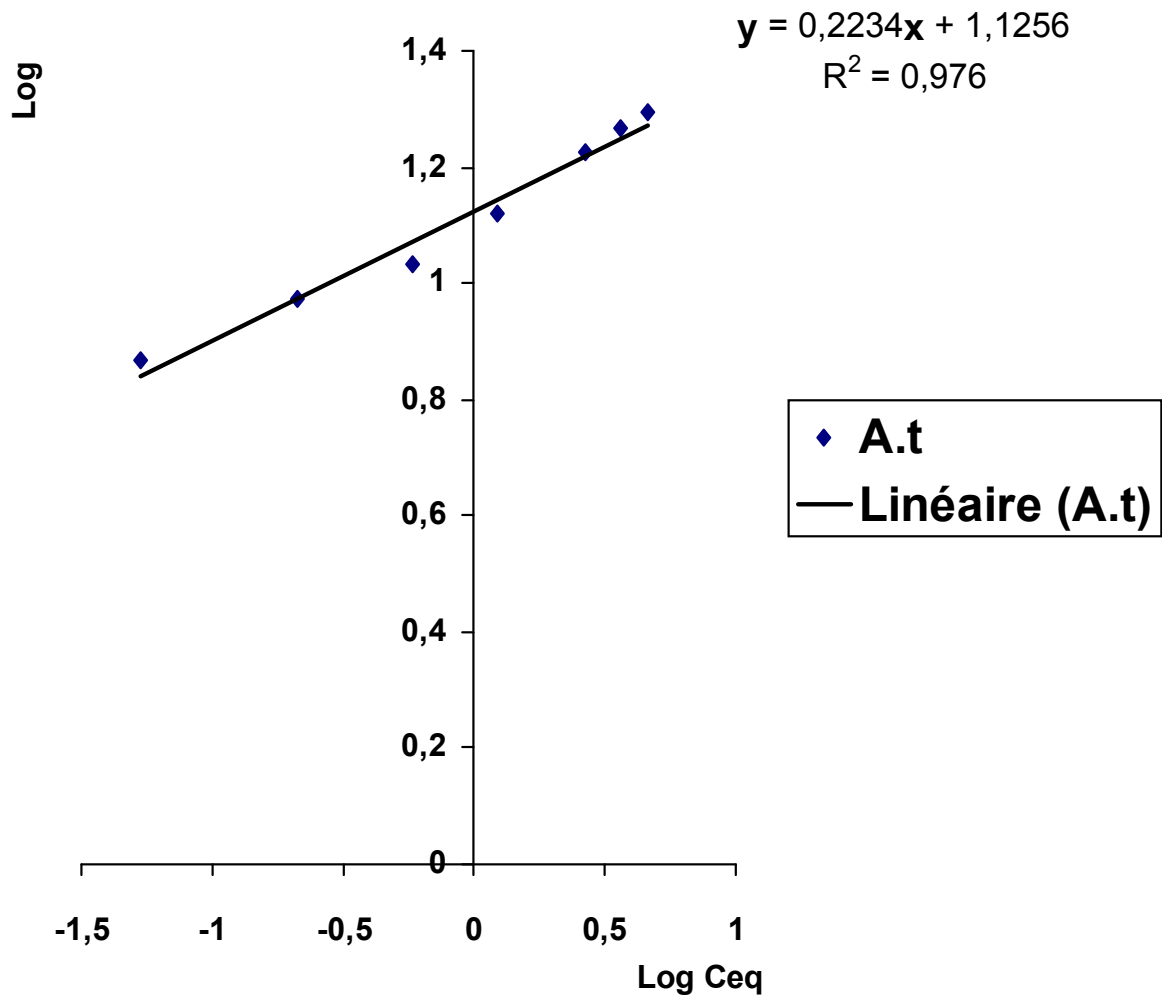


Figure 31 : Isotherme de Freundlich (Pb<sup>2+</sup> sur A.t.)

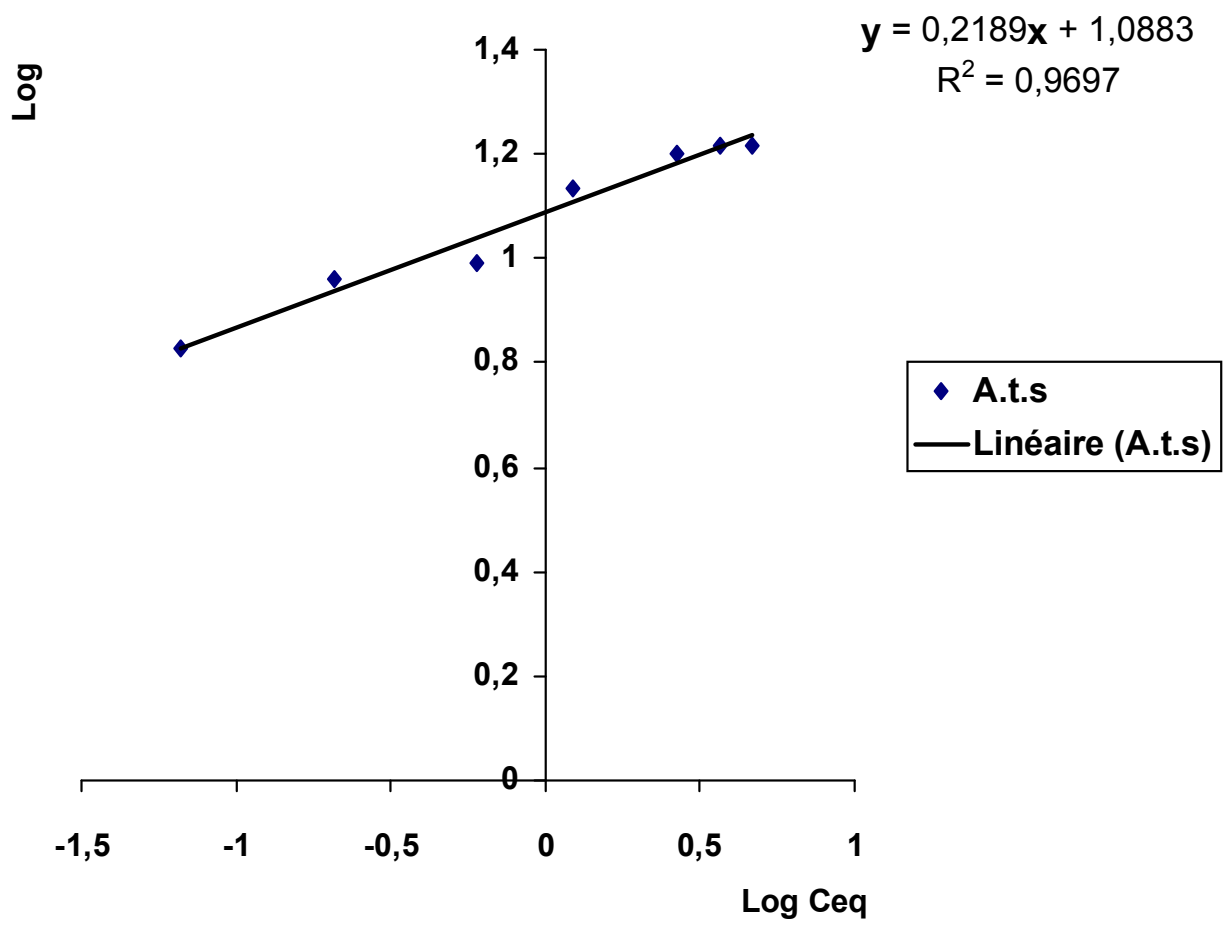


Figure 32 : Isotherme de Freundlich ( $\text{Pb}^{+2}$  sur A.t.s)

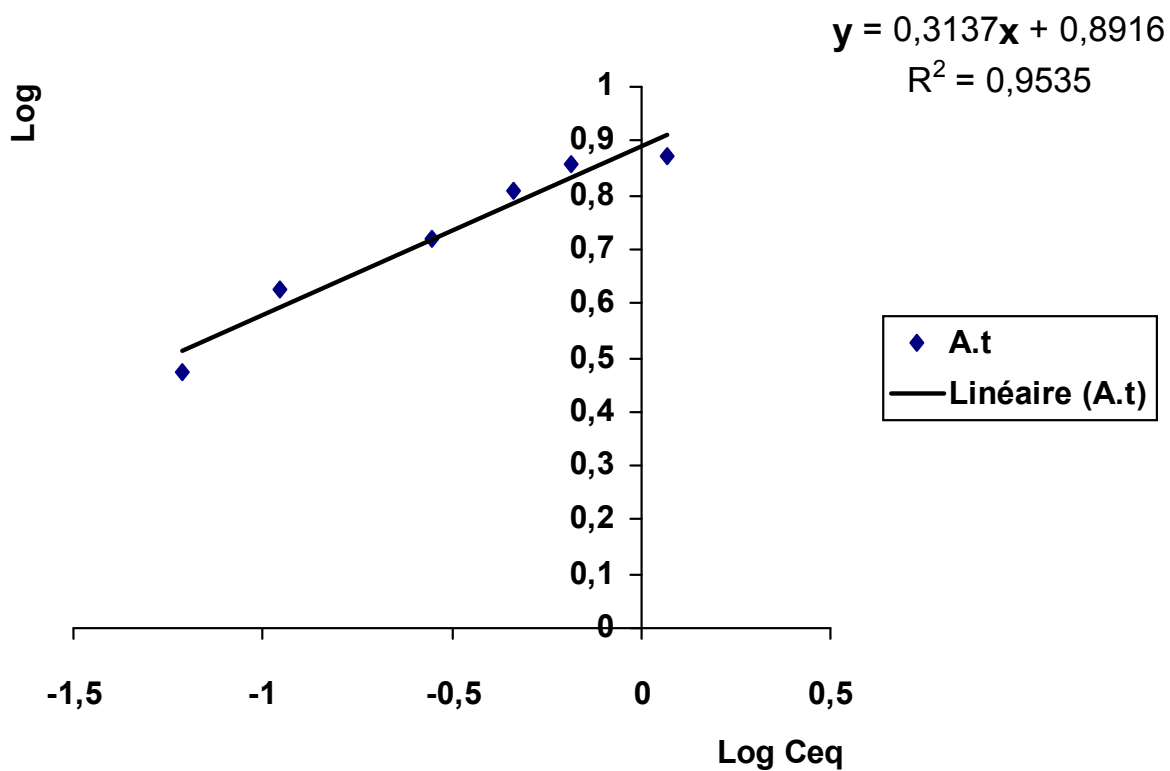
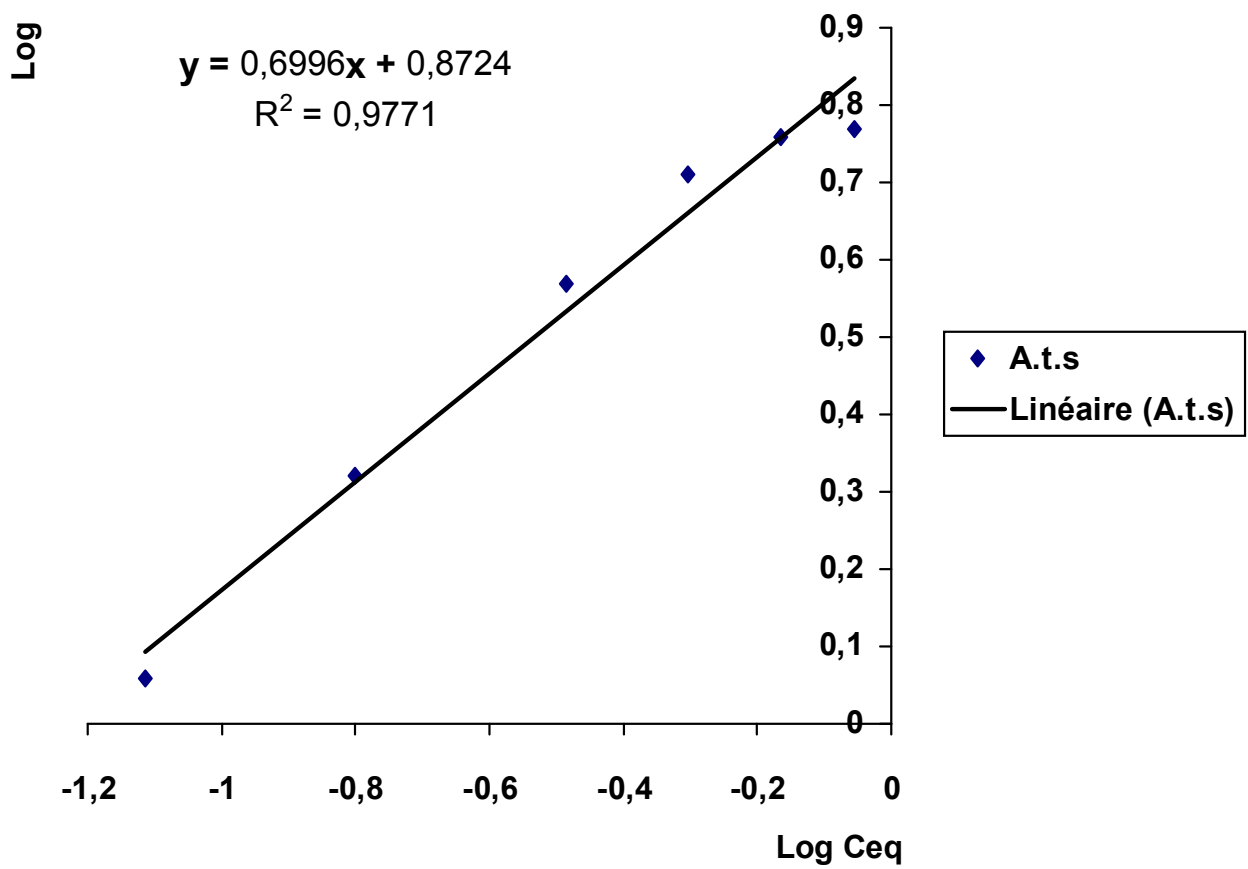


Figure 33 : Isotherme de Freundlich ( $\text{Cd}^{+2}$  sur A.t.)



**Figure 34** : Isotherme de Freundlich ( $\text{Cd}^{+2}$  sur A.t.s)

## INTERPRETATION :

Pour obtenir les isothermes de FREUNDLICH représentés par les figures 31, 32, 33 et 34 Nous avons tracé les courbes de la fonction  $\text{Log Cads/m} = f(\text{LogCeq})$ .

Ces courbes nous permettent de tirer les valeurs des constantes n et K relatives à chaque couples argile / métal, les résultats obtenus sont représentés sur le tableau suivant :

	Paramètre	Valeurs de n et K pour l'ion $\text{Pb}^{+2}$	Valeurs de n et K pour l'ion $\text{Cd}^{+2}$
Argile traitée non échangée	n	0.2234	0.3137
		13.353	7.791
Argile traitée échangée sodique	n	0.2189	0.6996
		12.254	7.454

**Tableau 13** :Les constantes du modèle de Freundlich

## **INTERPRETATION :**

L'application des formes linéarisées des équation de Langmuir et de Freundlich dans le cas de cette étude nous montre que les deux modèles étaient applicables.

On constate que l'argile naturelle donne les meilleurs résultats avec les deux métaux, quoi que le taux de fixation est faible.

La constante K (constant de Freundlich ) pour l'argile naturelle est supérieure à celle de l'argile échangée au sodium.

Les valeurs de la constante n sont presque identiques dans le cas du plomb et elles sont différentes pour le cadmium.

Les valeurs de  $Q_0$  (capacité d'adsorption ) calculées à partir du modèle de Langmuir pour le plomb sur les deux argiles sont inférieures des valeurs maximales d'adsorption observées expérimentalement, par contre les valeurs de  $Q_0$  pour le cadmium sont supérieures à celles déterminées expérimentalement.

### Conclusion générale :

Dans ce travail nous avons réalisé l'étude expérimentale de l'adsorption de micro-polluants métalliques ( $Pb^{+2}$ ) et ( $Cd^{+2}$ ) par une argile locale et on a étudié l'influence de quelques paramètres tels que le temps de contact, la concentration initiale en ion métallique et le pH sur le taux de rétention.

L'argile en question a servi de base pour la préparation du matériau utilisé comme adsorbant après avoir subi un traitement chimique afin d'éliminer les impuretés qui se trouvent dans l'argile, comme les matières organiques, les sulfures de fer formés, et les hydroxydes et les oxydes d'aluminium.

L'étude géochimique ainsi que l'analyse minéralogique ont donné des résultats caractérisants une marne argileuse de type Kaolinite-illitique avec une intime teneur en Chlorite.

Les essais d'adsorption ont tous été faits sur des suspensions d'argiles échangée sodique et non échangée à 40 mg/l pour des concentrations initiales des solutions en ions métalliques variants de 0.2 à 5 mg/l pour le plomb et de 0.1 à 1 mg/l pour le cadmium.

L'étude cinétique de fixation des deux métaux sur les deux argiles considérées a donné des courbes de même allure, qui montrent une augmentation un peu faible de la quantité fixée au premier temps puis elle (augmentation) devient plus rapide, suivi d'un maximum atteint au bout de 90 minutes.

La dépendance du pH est clairement mise en évidence où la quantité de plomb ou de cadmium fixée par les deux argiles naturelle et échangée sodique est plus faibles à  $pH = 4$  qu'à  $pH = 5,5$ .

L'influence de la concentration initiale en ions métallique est aussi un élément à ne pas écarter dans l'étude du phénomène de l'adsorption des ions métalliques par les argiles, dans cette étude on a constaté qu'à faibles concentrations initiales la quantité fixée augmente rapidement au début (faibles concentrations initiales) puis elle devient constante.



Le tracé des isothermes de fixation des ions  $Pb^{+2}$  et  $Cd^{+2}$  par les deux argiles utilisées obéit aux modèles de Freundlich et Langmuir indiquant une bonne adéquation et des résultats de tendance significative avec les deux modèles. A noter que la C.E.C ( capacité d'échange cationique ) de l'argile non échangée déterminée par rapport à l'ion du plomb est nettement supérieure à celle déterminée par rapport à l'ion du cadmium.

Enfin, cette nous a permis de mettre en évidence les propriétés des argiles à éliminer quelques polluants métalliques et de mettre le point sur les paramètres optimums influençant la cinétique de rétention de ces polluants, malgré que les taux de rétention sont faibles. Pour cela on peut suggérer l'utilisation des argiles pontées qui développent une grande surface spécifique.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [ 1 ] - **GIORGIE P. PANINI** "Le nouveau livre de la nature, écologie et environnement " Ed. G.P. Paris (1986).
- [ 2 ]- **A. DUPONT** " Hydrique urbaine, hydrologie – captage et traitement des eaux" Ed. Eyrolles (1981).
- [ 3 ] - **J. C. ROBINET et M. RHATTAS** "Détermination de la perméabilité non saturée des minéraux argileux à faible porosité, Can. Géotech. " J. 32 Canada (1995).
- [ 4 ]- **A. GAID** " Epuración biologique des eaux usées urbaines ", OPU. Alger (1984)
- [ 5 ]- **A. KETTAB** " Traitement des eaux : les eaux potables".
- [ 6 ] - **O. ABID. HACINI** "Adsorption par charbon actif de micropolluants organiques en solution aqueuse ". Thèse de doctorat, E.N.S. Alger (1987).
- [ 7 ] - **M. BENIDIT** " La matière organique non dissoute des eaux de surface ; fractionnement, caractérisation et réactivité". Thèse de doctorat ; Université potier. France (1995).
- [ 8] - **M. SASSI** "Contribution à la rétention des micro-polluants minéraux contenus dans l'eau par la bentonite de M'ZILA". Thèse de magister. Université ibn khaldoun. Tiaret (2002).
- [09] - L.G. GREGORICH, R. ANTONOWITSCH, J. BIBERHOFER, E. DEBRWYN, D. R. FORDE, S. F. FORSYTH, P. C. HEAVEN, J. GIMHOT ET P. T. MCGARRY . "les problèmes écologiques ", [http:// res2 agr ; gc. Ca / publication. Hw / 07 . F htm.](http://res2.agr.gc.ca/publication/Hw/07.F.htm)
- [10] - **DEGREMONT**" Mémento technique de l'eau, technique et documentation". Ed. Lavoisier (1989).
- [ 11 ] – **G. FEDER et G. LEMOIGNE** " Une gestion équilibrée des ressources en eau, finance et développement ". Vol. 31 (1994).
- [ 12 ] - **MANUELSUR L'ENVIRONNEMENT** "documentation pour l'étude et l'évaluation des effets sur l'environnement". Catalogue des normes antipollution. Vol. III , Ed. Viweg (1986).
- [ 13] - **S. HIRSHORN** "trop de plomb ?, protégez-vous ", Vol. 16 N° :05 (1989).
- [ 14 ] - Association française pour l'étude des eaux ", dosage du plomb" (1973).
- [ 15 ] - **R. CABRIDENC, F. CARBONNIER ? S. CORDONNIER ? L. LEGENTI et M. RIZET** "le plomb dans l'environnement ", TSM. N° : 2. Fev (1994).

- [ 16] –**K. M. CERNIC, M. BORCOVEC, J. C. WESTALL.** " affinity distribution description of competitiveness on binding to heterogeneous materials. langmuir" 12, (1996).
- [ 17] – **W. STUMM , J. J. MORGAN** " aquatic chemistry Zn d "(1981) Ed John Wiley and sons.
- [ 18] – **G. MIQUEL** " rapport sur l'effet des métaux lourds sur l'environnement et la santé"(2001).
- [ 19 ] – Association française pour l'étude des eaux " dosage du mercure"(1973).
- [ 20 ] – **R. R. LANWERYYS** " toxicologie industrielle et intoxications professionnelles 2<sup>e</sup> Ed. Paris (1982).
- [ 21 ] – **M. M. BOUHENT** "étude de la fixation des métaux lourds sur argile pontée" Thèse de magister , USTO. Oran (2001).
- [ 22 ] - **V. LENOBLE** "élimination de l'arsenic pour la production d'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants" Thèse de doctorat (2003).
- [ 23 ] - **A. PICHARD** " arsenic et ses dérivés inorganiques "
- [ 24 ] – **H. ROQUES** " fondements théoriques du traitement chimique des eaux " Ed. Lavoisier. Paris (1990).
- [ 25 ] – **S. GASPARD** " traitement et épuration des eaux "
- [ 26 ] – **J. RODIER** "l'analyse de l'eau : eaux résiduaires, eaux de mer ". Dunod technique (1978).
- [27 ] – **S. CAILLERE, S. HENIN, M. RAUTURAU** " minéralogie des argiles, 1-structure et propriétés physico-chimiques" Ed. Masson (1982).
- [ 28 ] – **N. LAHAV, U. SHANI et J. SHABTAI** " clays and clay minerals ", 26 , n°02, (1978).
- [ 29] – **D. PLEE, L. GATINEAU et J. SHABTAI**, " clays and clay minerals" (1978).
- [ 30] – Encyclopedia universalis : " argiles, poterie, céramiques et céramiques industrielles".
- [ 31] – **G. MILLOT** " argiles et minéraux argileux " de l'Encyclopedia universalis.
- [ 32 ] – **R. MOREL** " les sols cultivés " Ed. Lavoisier, Paris (1996).

- [ 33 ] – **A. RUELLAN et J. DELETANG**, " les phénomènes d'échange des cations et d'anions dans les sols ", Ed. Orstom. Paris (1967).
- [ 34 ] – **S. W. BAILEY** " structure of layer silicates in" Ed. G. W. BRINDLY and G. BROWN, monograph n°05. London.
- [ 35 ] – **S. B. HENDRICKS** . ZEIT. KRIST. 71 (1929) .
- [ 36 ] – **A. DEHBI** " Développement de nouveaux matériaux pour le traitement et le stockage des déchets toxiques ( métaux lourds ) ,  $\text{Cu}^{+2}$  ,  $\text{Zn}^{+2}$  ,  $\text{Cd}^{+2}$  et  $\text{Pb}^{+2}$  ". thèse de magister,(2001)
- [ 37 ] – **M. ARAB** . thèse de doctorat " Etude par modélisation moléculaire du comportement des métaux lourds dans les argiles , structure et dynamique du Zinc dans la vermiculite hydratée". (2003).
- [ 38 ] – **J. P. EBERHART** " Analyse structurale et chimique des matériaux ".Ed. Dunod. Paris (1997).
- [ 39 ] – **Science**, vol- 1270 " perspectives ; reverse weathering, clay minerals" (1995).
- [ 40 ] – **S. W. BAILEY** " clay win , 15 . (1980).
- [41 ] – **A. OUMANSOUR** " Contribution à l'étude de l'adsorption des ions métalliques  $\text{Cu}^{+2}$  ,  $\text{Zn}^{+}$  ,  $\text{Cd}^{+2}$  et  $\text{Pb}^{+2}$  par les argiles Kaolinite, Illite et Montmorillonite en suspension ", thèse de doctorat (1984).
- [ 42 ] – **O. CUISSET** . thèse 3<sup>o</sup> cycle. Paris (1980).
- [ 43 ] – **P. C. HIEMENZ** " principales of colloid and surface chemistry" Ed. Moral Dekker. New york, USA (1986).
- [44] – **G. SPOSITO** "the surface chimistry of soils " Oxford university press, OXFORD (1984) chap-3 et 4 .
- [ 45 ] – **G. SPOSITO** " the chimistry of soils" oxford university press, oxford (1989) chap -7 et 9.
- [ 46 ] – **S. CAILLERE , S. HENIN, M. RAUTUREAU** " minéralogie des argiles, II- classification et nomenclature" Ed. Masson. Paris(1982).
- [ 47 ] – **C. CHITOUR** "physico-chimie des surfaces" OPU. (1992).
- [ 48 ] – **N. OULD HAMADOUCHE** "Etude de l'interaction de la Montmorillonite avec la matière organique par CPG et le modèle HSAB". Thèse de magister (2002)

- [49] – **A. M. SCHEIDEGGER et D. L. SPARKS** " a critical assesment of sorption – desorption mecanismes at the soil mineral/ water "(1996), Soil science 161.
- [ 50 ] – **GHINWA NAJA** " réactivité des associations organo-minérales dans une lagune d'eaux de mines ; fixation du plomb par des matières biologiques "these de doctorat , juillet 2001.
- [51]– **D. GOVANOVIC, S. KOLOUID**, "Zerteschrift wid Zerteschrift fur polymore", 235 (1970).
- [ 52 ] – **C. PIERCE , R. N. SMITH** " J. phy. chem", 56 ( 1962).
- [ 53 ] – **D. M. YOUNG, A . D. CROWELL** "physical adsorption of gazes, chap IV, Ed Acadimic, press(1962).
- [ 54 ] - **M. LETORT , X. DUVAL** " C. R. Acad. Sci", 252 (1952).
- [ 55 ] – **A. BOUALIA, A. MELLAH, AISSAOUI, K. MENACER et SILEM** , "Applied Clay Science" 7 (1993).
- [ 56 ] – **R. PAPIN** , " Adsorption, Technique de l'ingénieur", J.2730, J. 2732, J.2734 (1965).
- [ 57 ] – **G. PEDRO**, " Ann,. Agr. V. 19 " Hors – série (1965).
- [ 58 ] – **J. MERING**, " Bull. Gr. Fr. Agr. " 14, (1963).
- [ 59 ] – **A. SASSI** " propriétés de transport dans les montmorillonites " thèse de doctorat. Académie de Montpellier. (1987).
- [ 60 ] – **A. PAMAR –ROBERT et L. ROBERT** "extraction sélective par les argiles smectiques, dans récents progrès en génie des procédés " vol.1, Ed. Lavoisier. Paris(1987).
- [ 61 ] – **Normes françaises** " dosage des ions chlores, NF, T 90. O.14, In. Recueil de normes françaises (1994).
- [ 62 ] – **I. MERAD, A. GHORBEL, J. F. LAMBERT, M. CHE**, "J Chim. Phys. " 94 (1997).
- [ 63 ] – **S. HARBER et A. POOHLMEIER** " J. Colloids and surfaces " 188, (1997).
- [ 64 ] – **M. F. BRIGATI et F. CORRADINI** "Applied Clay Science " 9 (1985).
- [ 65 ] – **M. F. BRIGATI et F. CORRADINI** " Applied Clay Science " 9 (1984).

- [ 66 ] – **W. MATTHES, FRITZ T. MADSEN , et GUENTHER KAHR** "Clays and Clay Minerals" 5 (1999).
- [ 67 ] – **H. FARRAH et W. F. PICKERING**" Aust. J. Chem" 30(1977).
- [ 68 ] – **H. FARRAH et W. F. PICKERING** " Chem ; Geol" 25 (1979).
- [ 69 ] – **J. P. SINGHAL et J. P. CUPTA** " clays and clay minerals" 26 (1978).
- [70 ] – **D.R.JONATHAN et B. Mc DUFFIER** "water, Air, and Soil Poll. " 15(1981)
- [ 71 ] – **R.R FROST et R.A. GRIFFIN** "J.Environ. Sci.Healt".12(1977).
- [ 72 ] – **D.W. NEWTON ,R.ELLIS, Jr et G.M. PAULSEN** "J. Environ. Qual. " 5 (1976)
- [ 73 ] – **S. JANECE et W.R. PICHERING**" Water, air, and Soil Poll" 16 (1981)
- [ 74] – **H . HALEN – R . VANBLADER et P . CLOOS .** " Relation PH – adsorption du Cu<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>et Cd<sup>+2</sup> pour quelques sols et minéraux argileux. " .

**ANNEXE A**



CARTE STRUCTURALE

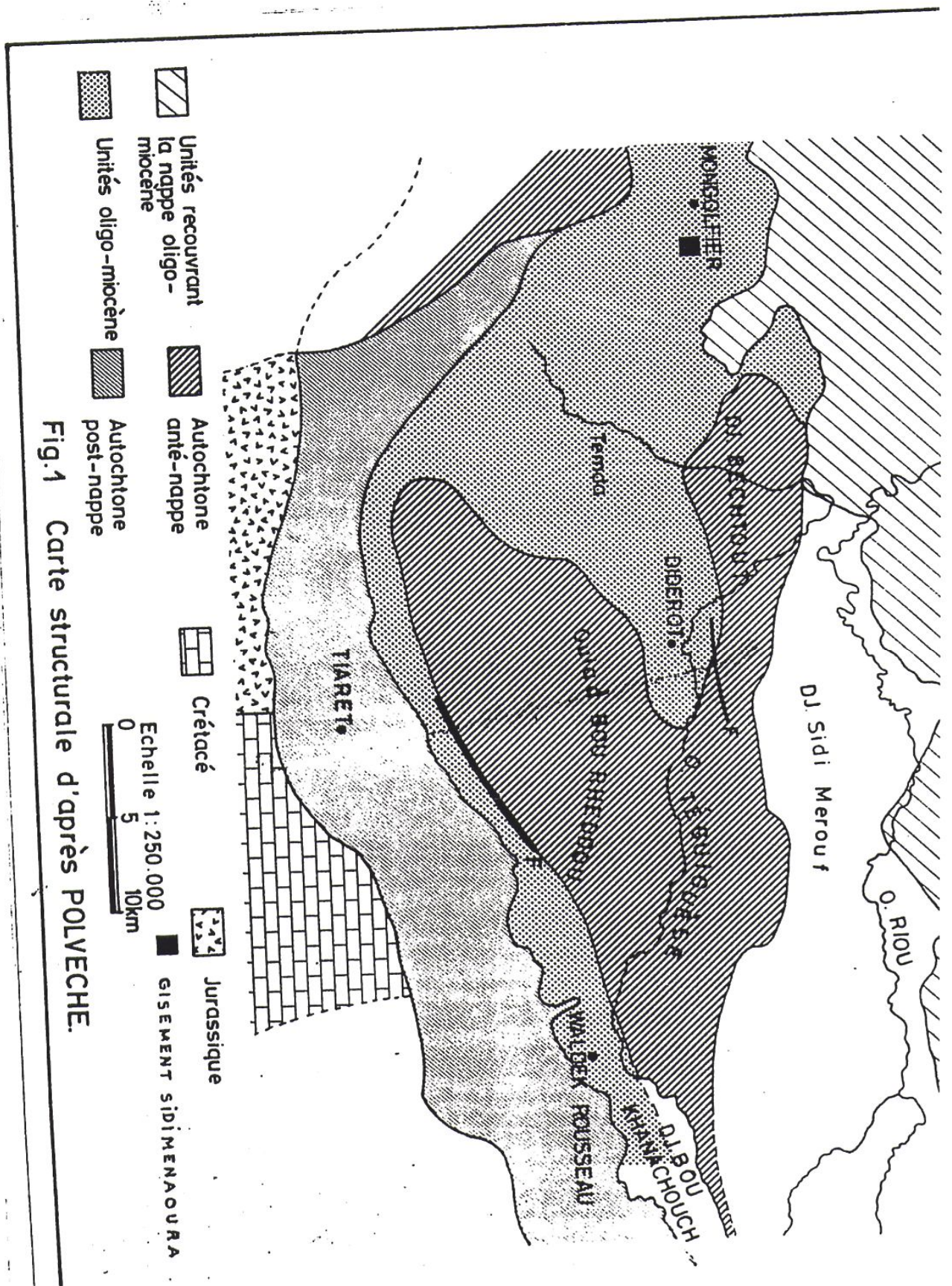


Fig.1 Carte structurale d'après POLVECHE.

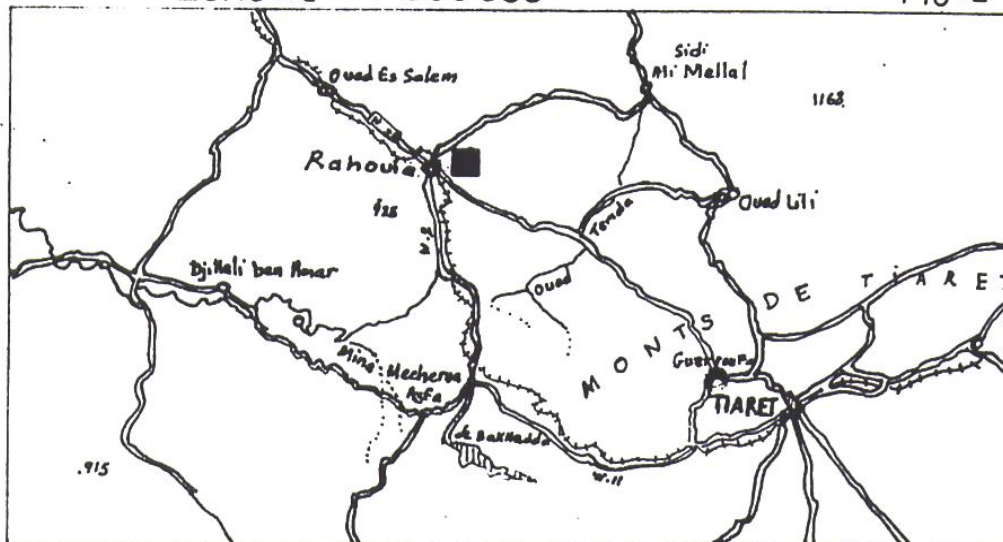
**ANNEXE B**

**PLAN DE SITUATION DU GISEMENT DE MARNE  
MENAOURA**

# PLAN DE SITUATION DE GISEMENT DE MARNE MENAOURA

Echelle 1-500000

FIG. 2

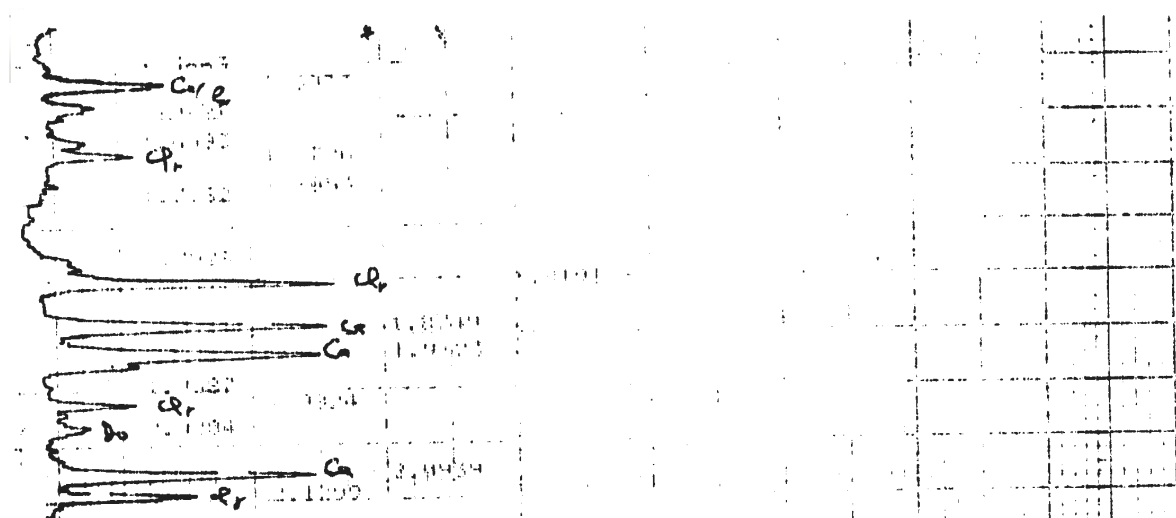
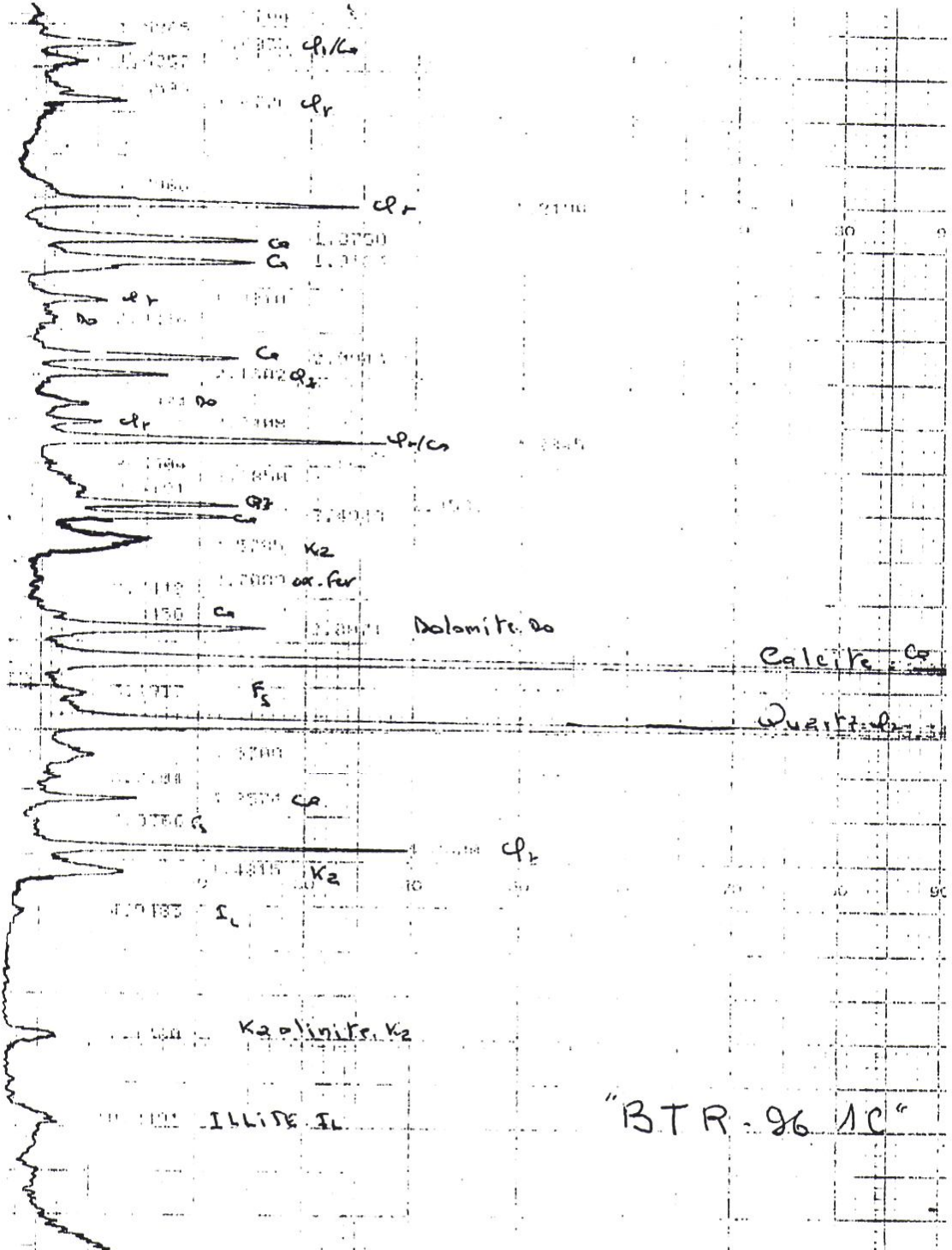


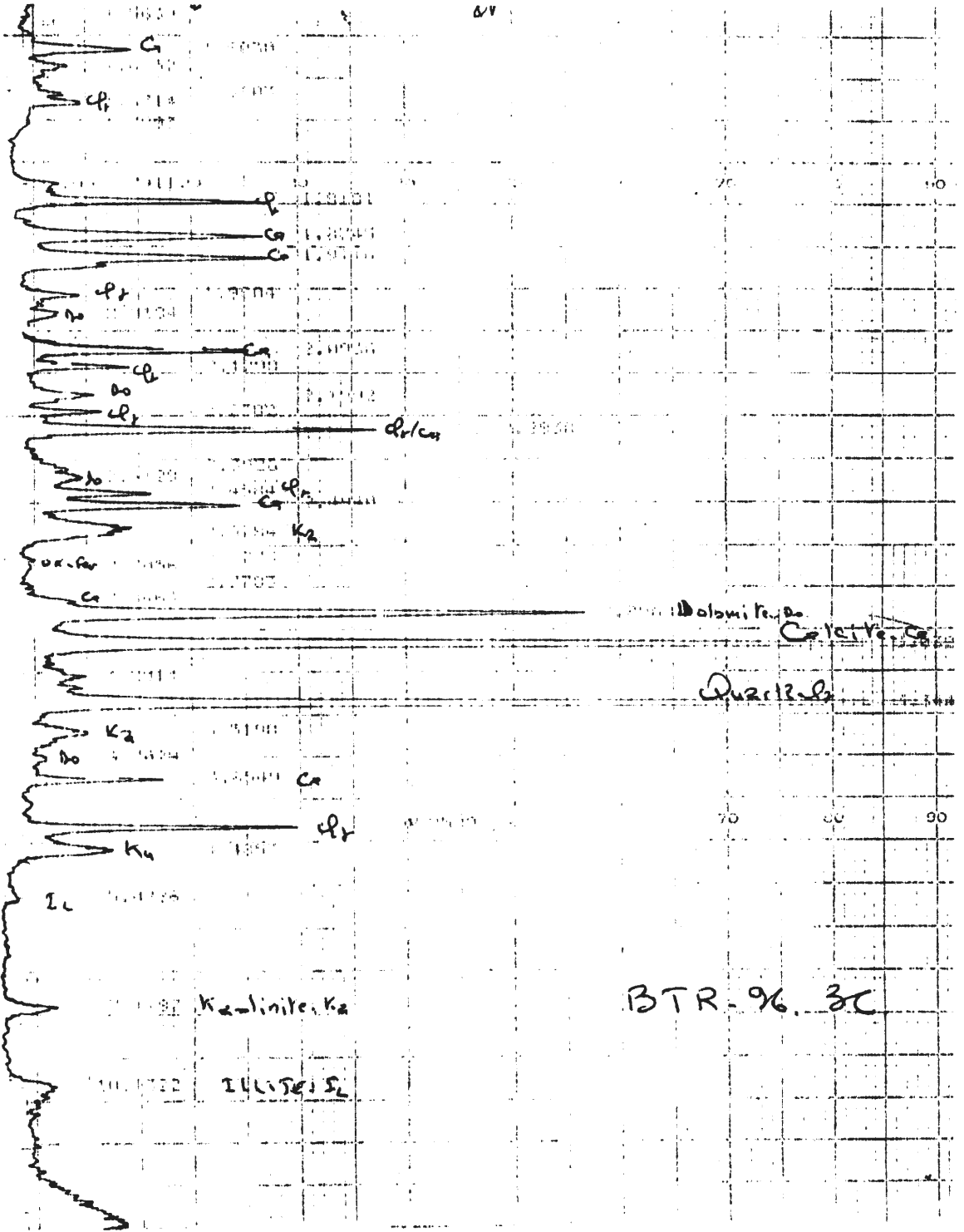
## LEGENDE

■ GISEMENT

ANNEXE C

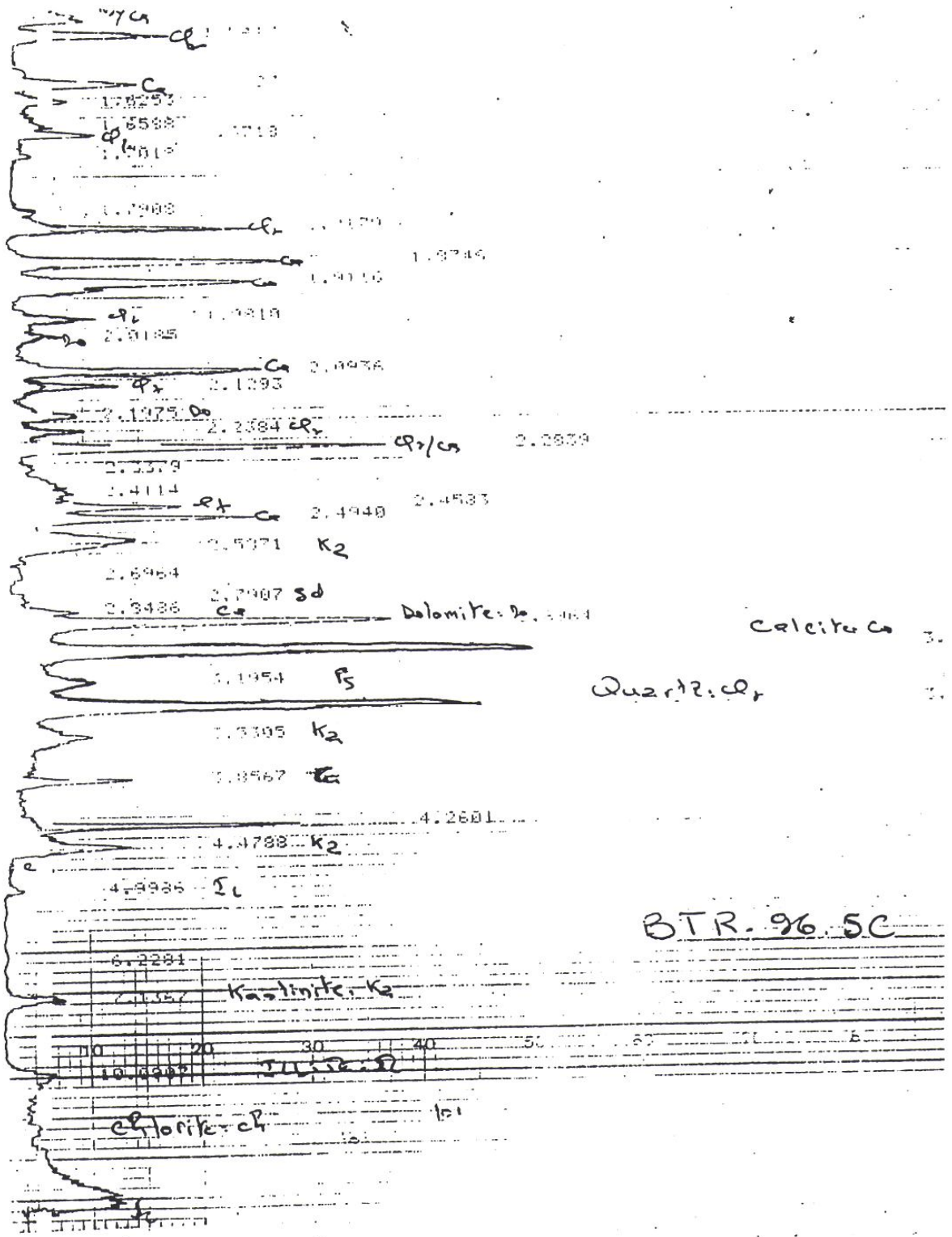
RESULTATS DES ANALYSES PAR DIFFRACTION  
**RX**



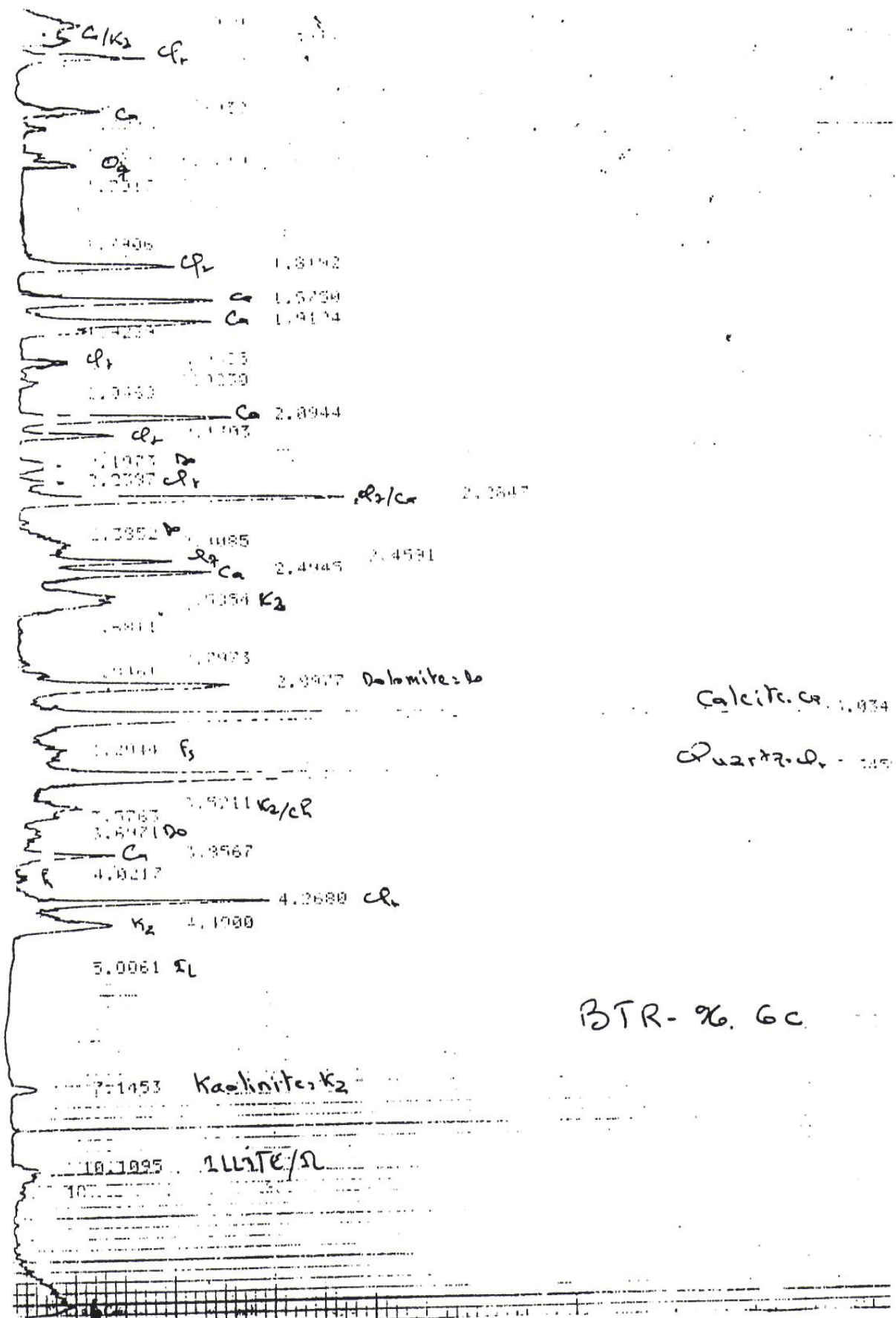


BTR-96.3C

1.7316			
1.9143	cp		
1.9752	ca		
1.9124	ca		
2.1502	ca	2.8941	ca
2.1980	do		
2.2407	ca		
		ca/co	2.2847
2.4100		1.3888	
2.4967	ca		2.4591
2.5934	k <sub>2</sub>		
2.7086			
2.8463	ca	Dolomite do	
2.9094	ca		
3.0268	k <sub>2</sub>		
3.0946			
3.3578	ca		
4.0311			
		4.2696	ca
4.4900			
5.0077			
7.1432	ca	kaolinite k <sub>2</sub>	
10.0873		24.58:3L	
14.1782		ca R Tor. Fe. R	
BTR-126-4C			

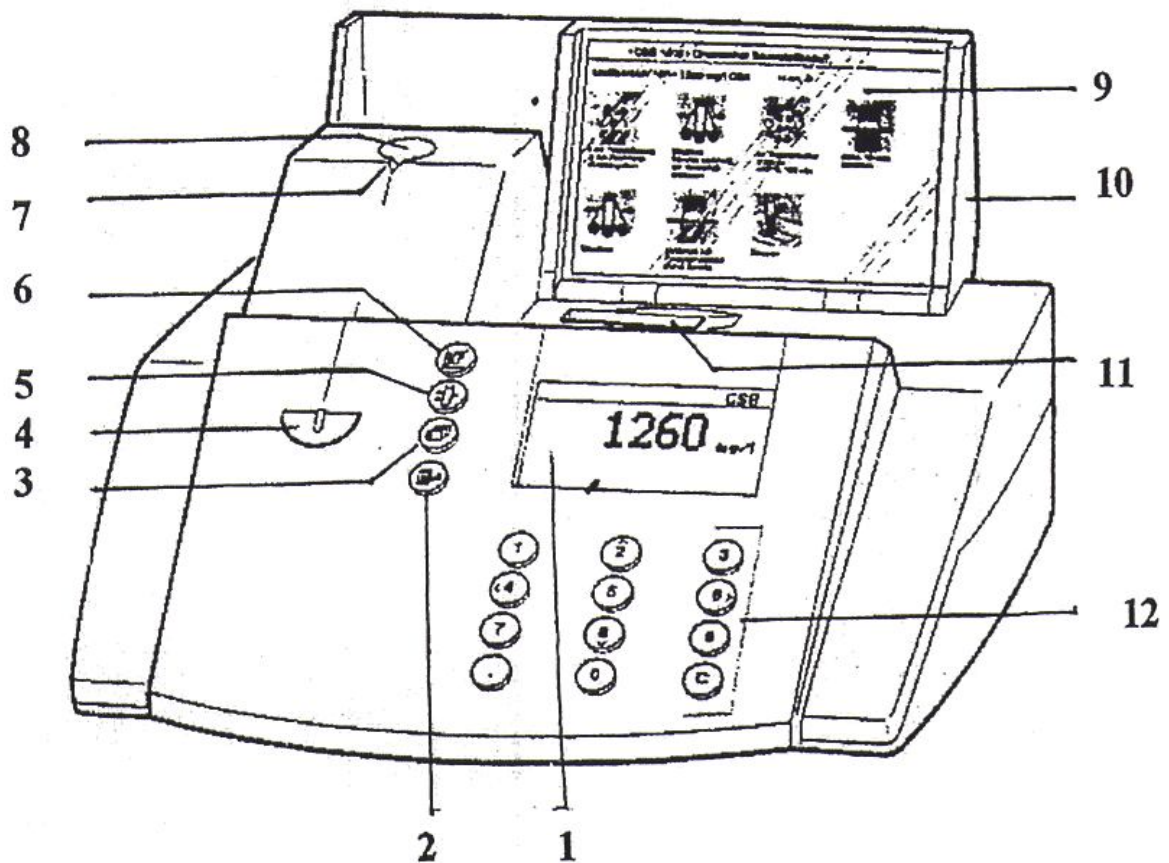






**ANNEXE D**

## **LE SPECTROPHOTOMETRE A FILTRE**



1. Affichage
2. Touche d'appel menu
3. bouton page
4. Cavité pour note
5. Bouton arrêt
6. Bouton concentration
7. entaille ajustement cuvette
8. Fente circulaire de cuvette
9. Case pour analyses
10. Couvercle avec contacteur marche / arrêt intégré
11. Cuvette rectangulaire
12. bloc principal : clavier numérique , curseur remise à zéro , virgule

Annexe : le spectrophotomètre à filtre

## SOMMAIRE

### Pages

#### INTRODUCTION GENERALE . . . . .1

#### CHAPITRE –I : POLLUTION HYDRIQUE

I.1 – Introduction . . . . . 4

**I.2 – Pollution micro-biologique** . . . . .  
.4

I.3 – Pollution organique . . . . . 4

    I.3.1 – Les matières organiques banales . . . . . 5

    I.3.2 – Les détergents . . . . . 5

    I.3.3 – Les substances organiques toxiques . . . . . 5

I.4 – Pollution minérale . . . . . 5

I.5 – Généralités sur les métaux lourds toxiques . . . . . 6

    I.5.1 – Toxicité du Plomb . . . . . 6

    I.5.2 – Toxicité du Mercure . . . . . 7

    I.5.3 – Toxicité du Cadmium . . . . . 8

    I.5.4 – Toxicité du chrome . . . . . 8

    I.5.5 – Toxicité de l’Arsenic . . . . . 9

I.6 – Les procédés de traitements des . . . . . 10

I.7 – Les fixateurs éventuels de métaux . . . . . 10

#### Chapitre – II : GENERALITES SUR LES ARGILES

II.1 – Introduction . . . . . 13

II.2 – Définition des argiles . . . . . 13

II.3 – Les minéraux argileux . . . . . 13

    II.3.1 – Définition . . . . . 13

II.3.2 – Propriétés et rôles des minéraux argileux . . . . .	13
II.4 – Structure . . . . .	15
II.4.1 – Couche tétraédrique . . . . .	15
II.4.2 – Couche octaédrique . . . . .	17
II.5 – Caractère cristallographique . . . . .	19
II.6 – Classification des minéraux argileux . . . . .	19
II.6.1 – Critères de classification . . . . .	19
II.6.2 – Les grandes catégories de minéraux argileux . . . . .	20
a – Kaolinites . . . . .	20
b – Illites. . . . .	21
c – Smèctites. . . . .	22
d - Chlorites . . . . .	23

**CHAPITRE – III : GENERALITES SUR LES PHENOMENES DE SURFACES**

**III.1 – Propriétés physico-chimiques des argiles**

III.1.1 – Généralités . . . . .	25
III.1.2 – Origines des charges . . . . .	25
III.1.3 – Notion de la double couche diffuse . . . . .	27
III.1.3.1 – Structure de la double couche . . . . .	27
III.1.4 – La capacité d'échange cationique . . . . .	33

**III.2 – L'Adsorption à l'interface solide – liquide**

II.2.1 – Introduction . . . . .	34
III.2.2 – Différents types d'interfaces . . . . .	34
III.2.3 – L'adsorption . . . . .	36
A – Adsorption physique . . . . .	36
B – Adsorption chimique . . . . .	36
III.2.4 - Les processus de fixation . . . . .	36
III.2.5 – Cinétique d'adsorption . . . . .	37

III.2.6 – Les isothermes d’adsorption . . . . .	37
III.2.7 – Les modèles d’adsorption . . . . .	40
III.2.7.1 – Modèle de LANGMUIR . . . . .	40
<b>III .2.7.2 – Modèle de FREUNDLICH.</b> . . . . .	

40

## **CHAPITRE – IV : PARTIE EXPERIMENTALE**

### **IV.1 – Caractéristiques du matériau utilisé**

IV.1.1 – Introduction . . . . .	43
IV.1.2 – Situation et morphologie du gisement . . . . .	43
IV.1.3 – Hydrologie du gisement . . . . .	43
IV.1.4 – Etude qualitative et quantitative . . . . .	44
IV.1.4.1 – Etude géochimique . . . . .	44
IV.1.4.2 – Analyse minéralogique . . . . .	45
IV.1.4.3 – Analyse granulométrique . . . . .	46

### **IV.2 – Préparation du matériau utilisé**

IV.2.1 – Définition des échantillons . . . . .	48
<b>IV.2.2 – Traitements préalables</b> . . . . .	

48

IV.2.2.1 – Sédimentation . . . . .	48
IV.2.2.2 – Traitement à l’eau oxygénée . . . . .	50
IV.2.2.3 – Traitement par HCl . . . . .	50
IV.2.3 – Echange avec le Sodium . . . . .	51

### **IV.3 – Préparation des solutions des ions métalliques**

Introduction . . . . .	53
IV.1- Préparation des solutions de l’ion $Pb^{+2}$ . . . . .	53
IV.2 – Préparation des solutions de l’ion $Cd^{+2}$ . . . . .	54

### **IV.4 – Adsorption des ions de Plomb et de Cadmium**

IV.4.1 – Etude cinétique . . . . .	56
A – Mode opératoire . . . . .	56
B – Résultats . . . . .	57

C – Discussion . . . . .	.61
IV.4.2 – Etude de l’influence des concentrations initiales . . . . .	62
A – Mode opératoire . . . . .	.62
B – Résultats . . . . .	63
C – Discussion . . . . .	67
IV.4.3 – Etude de l’influence du pH sur l’adsorption . . . . .	68
A – Mode opératoire . . . . .	68
B – Résultats . . . . .	69
C – Interprétation . . . . .	75
IV.5 – Isothermes d’adsorption . . . . .	.76
IV.5.1 – Isothermes normaux . . . . .	76
<b>IV.5.2 – Isothermes de LANGMUIR</b> . . . . .	
.77	
IV.5.3 – Isothermes de FREUNDLICH . . . . .	.86
<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b> . . . . .	.92
<b><u>Bibliographie</u></b> . . . . .	.95